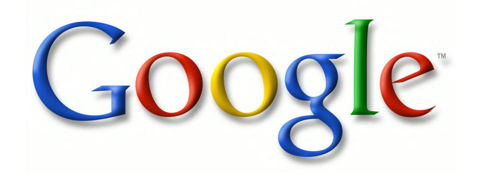
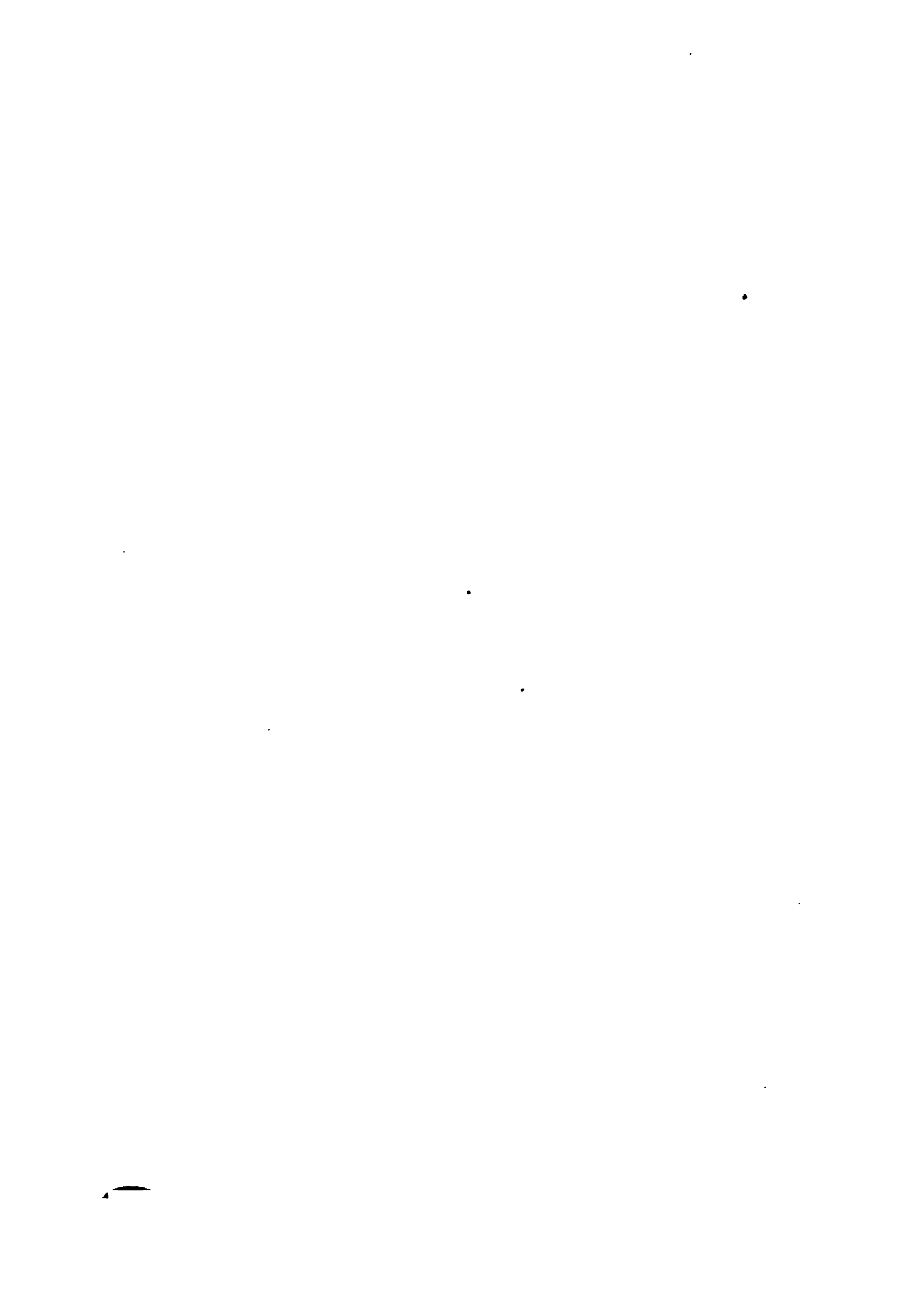



SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868

Prof



Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technische

CHEMIE,

Physik und Krystallkunde.

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1887.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1890.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter Mitwirkung von

A. Bornträger, A. Elsas, H. Erdmann, C. Hell,
A. Kehrer, C. Kleber, C. Laar, E. Ludwig, W. Roser,
F. W. Schmidt, W. Sonne, W. Suida, A. Weltner

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1887.

Erster Theil.

Allgemeine und physikalische Chemie, anorganische Chemie sowie organische Chemie bis Säuren der Fettreihe incl.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1890.

Für den vorliegenden ersten Theil des „Jahresberichts über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften“ ist bearbeitet worden:

Die Zusammenstellung der Literatur von Professor Fittica;

Die allgemeine und physikalische Chemie von Professor Fittica (Krystallkunde und allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen), Dr. Kleber (thermisch-chemische Untersuchungen) und Dr. Elsas (elektrisch-, magnetisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

Die anorganische Chemie von Professor Hell;

Die organische Chemie von Dr. Roser (Allgemeines, Cyanverbindungen, Nitrile, Cyanamid, Harnstoffe, Harnsäure, Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen), C. Denner (Nitroverbindungen), Professor Bornträger (Amine, Diazo- und Azoverbindungen), Dr. Sonne (Alkohole, Phenole), Dr. F. W. Schmidt (Aldehyde, Ketone, Campher, Chinone), Dr. Kehrer (Säuren der Fettreihe).

F. Fittica.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde:

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen:

Thermisch-chemische Untersuchungen:

Anorganische Chemie.

Organische Chemie.

Allgemeines:

Urethane, Harnstoffe, Sulfo- (Thio-) Harnstoffe:

Harnsäure und Abkömmlinge:

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe:

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe:

Halogenverbindungen der Fettreihe:

Halogenverbindungen der aromatischen Reihe:

Amine der aromatischen Reihe:

a) eigentliche Amine.

Diazo- und Azoverbindungen (Ketoxime); Hydrazine; Indigo:

Alkohole der Fettreihe:

Campher und Verwandtes:

Chinone:

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde.

Ueber die von G. Wyrouboff[1]) hervorgehobenen auffallenden Beispiele von *Isomorphismus* entspann sich eine Discussion[2]) zwischen Diesem, E. Mallard und C. Friedel.

Die Abhandlung von O. Lehmann[3]) über *Krystallisation von Gemengen* ist zum Theil schon früher[4]) an einem anderen Orte erschienen. Nach Ihm kann man bezüglich der Bildung von *Mischkrystallen* drei Fälle unterscheiden, wonach 1) dieselben derart zu Stande kommmen, dafs, wenn eine Substanz *A* aus heifser Lösung auskrystallisirt, welche letztere eine andere Substanz *B* enthält, ein Punkt eintritt, bei welchem auch *B* ihren Sättigungspunkt in Bezug auf *A* (d. h. in der Lösung von *A*) erreicht, bevor ihr eigener Sättigungspunkt (d. h. in Lösung für sich) erreicht ist; es krystallisiren dann neben *A* auch Theilchen von *B* aus. 2) Umgekehrt kann vor Erreichung des Sättigungspunktes für *B* die Lösung von *A* in Bezug auf *B* gesättigt werden; in diesem Falle wird *B*, mit Theilchen von *A* vermischt, ausfallen. 3) Endlich kann durch fortgesetztes Ausscheiden, einerseits von *A* mit *B* vermischt, andererseits von *B* mit *A* vermischt, ein Punkt eintreten, in welchem *A* und *B* zu gleichen

---

[1]) JB. f. 1886, 5. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 11, 317. — [3]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 15, 49. — [4]) JB. f. 1885, 572 ff.

Antheilen als Mischkrystalle ausfallen. In der Folge untersuchte Er noch nachstehende Verbindungen: *Dioxychinon-p-dicarbonsäure-Aethyläther* [1]); dieser Körper erscheint in zwei physikalisch metameren Modificationen [2]), von welchen nach der mikroskopischen Untersuchung die labile Form grüne, platte, monosymmetrische Prismen zeigt, begrenzt von Basis und Hemidoma, deren Neigungen gegen die Prismenaxen resp. 55 und 80° betragen. Die Auslöschungsrichtungen bilden mit der Prismenaxe die Winkel von 40 resp. 50°. Die stabile Form bildet grüne, asymmetrische Blättchen von erheblichem Dichroismus; die Flächenwinkel der Pinakoide in der Tafelebene betragen 52 resp. 79 resp. 171°. Die Krystalle erscheinen in der Regel als Zwillinge, einfache oder vielfache, die skeletartige Aggregate bilden. — Auch die Mischkrystalle dieses Esters mit *Chinondihydro-p-dicarbonsäure-Aethyläther* [3]) bestehen aus asymmetrischen Blättchen, die jedoch eine grell röthlich-gelbgrüne Farbe besitzen; die Winkel betragen 52 resp. 80°; Zwillingskrystalle sind häufig. Asymmetrische Mischkrystalle aus Dioxychinon-p-dicarbonsäureäther wurden ferner mit *Succinylobernsteinsäure-Aethyläther* [4]) erhalten. — Bei *Tetraoxybenzol-p-dicarbonsäure-Aethyläther* [5]) liefs sich nur eine Modification beobachten und zwar nahezu rechteckige asymmetrische Blättchen, deren spitzer Winkel etwa 89° beträgt. Die Schwingungsrichtungen sind den Kanten nahezu parallel; die Krystalle erscheinen im polarisirten Lichte rothgelb, wenn die lange Diagonale des Polarisators parallel der gröfsten Ausdehnung der Blättchen ist, sonst citronengelb. Ihre Mischkrystalle mit *Succinylobernsteinsäure-Aethyläther* sind asymmetrisch und von gelblicher Farbe; diejenigen mit *Chinondihydro-p-dicarbonsäureäther* gelingen nur mit der rhombischen (stabilen) Modification desselben. Letztere erscheinen mit fast regulärem sechsseitigem Umrifs von unbedeutendem Dichroismus (rothgelb bis einfach

---

[1]) Hantsch und Loewy; JB. f. 1886, Chinone; Ber. 1886, 26. — [2]) JB. f. 1877, 31 ff. — [3]) JB. f. 1882, 895, dort Chinonhydrodicarbonsäurediäthyläther genannt; siehe auch Arzruni, JB. f. 1885, 572. — [4]) JB. f. 1882, 893. — [5]) Tetraoxyterephtalsäureäther, JB. f. 1886, fette Säuren (Succinylobernsteinsäureäther); Ber. 1886, 2385.

gelb). Die Mischkrystalle von Tetraoxybenzol-p-dicarbonsäureäther mit *Dioxychinon-p-dicarbonsäure-Aethyläther* sind braun gefärbte, asymmetrische, dichroitische Blättchen, die indeſs, je nach der Richtung der Polarisatordiagonale, goldgelb bis röthlichviolett erscheinen. Dieselben sind aus Lösungen zu erhalten; aus dem Schmelzfluſs bilden sich Krystalle von noch dunklerer Färbung: tiefbraun und asymmetrisch.

Eine bereits 1885 erschienene Abhandlung von E. Mallard[1]) über die Theorie der *Zwillinge* hat lediglich physikalisch-krystallographisches Interesse. — Eine Erörterung Desselben[2]) über *optische Anomalien*, welche gleichfalls unter Anderem die Bildung von Zwillingen zum Gegenstande hatte, erfuhr einen Angriff von R. Brauns[3]) in einem Aufsatze über *optische Anomalien an Krystallen*, worauf indeſs an dieser Stelle nur hingewiesen werden kann.

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen.

Als Fortsetzung und Ergänzung Seiner[4]) *alchymistischen Untersuchungen* hat Berthelot[5]) ein gröſseres Werk über die *griechischen Alchymisten* erscheinen lassen. Zur Einführung (268 Seiten) in dasselbe sind darin die allgemeinen Manipulationen der Alchymisten und die Vorschriften der Leidener Papyrus' besprochen; der Text wie die Uebersetzung der besprochenen griechischen Alchymisten umfaſst 115 Seiten, von denen der gröſsere Theil die demokritischen Arbeiten ausfüllen. — Das Werk ist im Verein mit Ch. E. Ruelle geschrieben; die Ankündigung desselben findet sich in der unten bezeichneten[6]) Quelle.

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 661 (Ausz.). — [2]) Bull. soc. min. 1886, 9, Nr. 3; siehe auch JB. f. 1883, 9; f. 1884, 3. — [3]) Jahrb. Min. 1887, 47. — [4]) JB. f. 1885, 4; f. 1886, 11. — [5]) Collections des anciens Alchymistes Grecs. Paris, Steinheil. — [6]) Compt rend. 105, 1164.

Derselbe berichtete ferner über folgende für die Kenntniſs der Alchemie werthvolle Gegenstände: *Metalle* und *Mineralien* des alten *Chaldaea* [1]), *Kupfer* der Alten [2]), Kenntnisse der Alten über *Kobalt* und dessen Verbindungen [3]), sowie über die „Figuren“ und *Apparate* der griechischen Alchymisten [4]). Näher auf den Inhalt dieser schätzenswerthen Beiträge zur *Geschichte der Chemie* einzugehen, ist hier nicht der Ort.

H. C. Bolton [5]) hat einen Appendix zu Seinem [6]) Katalog *chemischer Zeitschriften* erscheinen lassen.

Von R. Fittig's trefflichem Lehrbuche der *organischen Chemie* [7]) ist eine elfte Auflage erschienen, welche gegen die früheren entsprechend erweitert und verbessert wurde. Wesentlich neu hinzugekommen ist die Gruppe: Furfuran, Pyrrol und Thiophen, deren Repräsentanten als analog constituirt betrachtet werden. Vom Benzol wird nach wie vor behauptet, daſs „alle Thatsachen“ dafür sprechen, es seien die Wasserstoffe desselben gleichwerthig, eine Aeuſserung, die schwerlich auf Unkenntniſs der bekannten, entgegenstehenden Thatsachen zurückgeführt werden dürfte (*F.*).

Die Abhandlung von J. Wislicenus über die *geometrische Isomerie organischer Verbindungen*, welche im vorigen Bericht [8]) kurz besprochen wurde, ist ausführlicher in der unten bezeichneten Quelle [9]) ausgezogen.

Die Abhandlung von W. Lossen [10]) über die Lagerung der *Atome* im Raume eignet sich nicht zum Auszuge. Er ist der Meinung, daſs man den Atomen Ausdehnung und Gestalt geben müsse (wonach also von der ursprünglichen Bedeutung der Atome als des letzten Restes des realen Seienden völlig abstrahirt wird *F.*), und erörtert Er im Uebrigen die Hypothesen von vant' Hoff [11]) und Wislicenus [12]).

---

[1]) Compt. rend. 104, 265; Ann. chim. phys. [6] 12, 129. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 12, 141. — [3]) Daselbst [6] 12, 143. — [4]) Daselbst [6] 12, 145. — [5]) Chem. News 55, 182, 216. — [6]) JB. f. 1885, 3; siehe auch JB. f. 1886, 12. — [7]) Leipzig, Duncker und Humblot. — [8]) JB. f. 1886, 35. — [9]) Ber. (Ausz.) 1887, 418 bis 453. — [10]) Ber. 1887, 3306. — [11]) JB. f. 1875, 9; Dix années dans l'histoire d'une théorie 1887. — [12]) JB. f. 1886, 35.

T. St. Hunt[1]) hat Seine[2]) Anschauungen über die *Volumgesetze* in der Chemie unter dem Titel: *chemische Integration* verallgemeinert. Statt unserer gebräuchlichen Molekulargewichte substituirt Er sogenannte Volum- oder *Integralgewichte*, ausgehend von Wasserstoff = 1, resp. dem Integralgewicht des *Wassers* = 29 304. Näher auf den Inhalt der lediglich speculativen Abhandlung einzugehen, ist hier nicht der Ort.

W. Crookes[3]) veröffentlichte einen umfangreichen Aufsatz über die *Genesis der Elemente*. Er erörterte darin eine Ansicht, wonach unsere heutigen Elemente durch Verdichtung einer Urmaterie (von Ihm *Protyle* genannt) entstanden sind, einer Materie, die weder gasförmig, flüssig noch fest war, sondern in einem ultra-gasförmigen Zustande sich befand, und die durch fortwährende Abkühlung sich zu unseren jetzigen Elementen resp. der Masse des Atoms verdichtete. Je nach der Art dieser Verdichtung, resp. der gröfseren oder geringeren Masse, kinetischen oder potentialen Energie, die hierbei zur Verwendung kam, oder aufgenommen wurde, sind dann die Elemente mit gröfserem oder kleinerem Atomgewicht, diesen oder jenen physikalischen Eigenschaften entstanden. — Hiergegen schrieb C. Marignac[4]) einen Aufsatz, betitelt: die Gruppe der *seltenen Erden*, in welchem Er namentlich betonte, dafs die heutigen *Atomgewichte*, was consequenter Weise nach Crookes der Fall sein müfste, keineswegs angenäherte, sondern reale Gröfsen seien, und dafs es uns auch an Anhaltspunkten fehle, etwa den Grad der Annäherung an das wirkliche Gewicht festzustellen. — Crookes[5]) entgegnete hierauf.

O. Loew[6]) berichtete über eine *katalytische Wirkung des Kupferoxyduls* bei der Reaction von *Formaldehyd* gegen concentrirte Natronlauge. Diese Körper reagiren bei gewöhnlicher Temperatur fast nicht, beim Erhitzen unter Entstehung von Ameisensäure und Methylalkohol, indem zugleich eine geringe

---

[1]) Sill. Am. J. [3] 34, 116; Chem. News 56, 136, 142; gekürzt unter dem Namen: Integralgewichte; auch Phil. Mag. [5] 24, 318. — [2]) JB. f. 1886, 61. — [3]) Chem. News 55, 83, 95. — [4]) Arch. ph. nat. [3] 17, 373. — [5]) Chem. News 56, 39. — [6]) Ber. 1887, 144.

Gasentbindung statthat. Dieselbe, und zwar hervorgerufen von Wasserstoff, wird aber sogleich heftig, wenn man dem Gemenge von vornherein etwas Kupferoxydul hinzufügt. Die Reaction verläuft dann aber lediglich unter Entstehung von Ameisensäure: $HCOH + NaOH = HCOONa + H_2$; dieselbe lieſs sich durch kein anderes Mittel in dieser Art ausführen; Quecksilberoxyd z. B. wurde zu Metall reducirt, aber es trat dabei kein Gas auf. Es scheint, daſs auch aus Kupferoxydul zunächst das Metall in höchst feiner Vertheilung gebildet werde, also dieses die Katalyse erzeugt. — *Hydroxylamin* erfährt die bekannte Zersetzung in Stickstoff, Ammoniak und Wasser sehr rasch, wenn neben etwas Natronlauge *Platinschwarz* zugegen ist.

Eine längere Abhandlung von M. Planck[1]) über die Vermehrung der *Entropie*[2]) kann im Auszuge sowie im Rahmen der für diesen Bericht zulässigen physikalisch- und chemisch-theoretischen Betrachtungen nicht gebracht werden. Er erörterte darin Gleichgewichtszustände, Reactionen nach constanten Gewichtsverhältnissen, *Dissociationsvorgänge* sowie Zustände von *Gasen* und *Lösungen*.

G. Cantoni[3]) brachte einen wesentlich rein physikalischen Aufsatz über *Wirkung in die Ferne*. Er plädirt darin für die Annahme von physikalischen *Molekülen*, chemischen *Atomen*, *Aether*- oder *bipolaren Molekülen* sowie endlich Schwerpunkten, woran die Strahlen verschiedener Schnelligkeit (der Schall-, Licht- und elektromagnetischen Wellen) sich fangen. — Näher auf den Inhalt der Abhandlung einzugehen, ist hier nicht möglich.

Gegenüber den Druckversuchen von Spring[4]) brachte W. Hallock[5]) einen Artikel: der Fluſs *fester Körper*, in welchem Er zur Ueberzeugung kam, daſs letztere unmöglich durch Druck in Flüssigkeiten resp. in einen Zustand übergehen könnten, in welchem sie für eine *chemische Verbindung* geeignet werden, indem durch Druck die Trägheit (rigidity) der Moleküle eher vermehrt als vermindert werde. Er hat verschiedene Substanzen

[1]) Ann. Phys. [2] **30**, 562; **31**, 189; **32**, 462. — [2]) Vgl. die frühere Abhandlung Desselben: JB. f. 1883, 111. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [4] **3b**, 118. — [4]) JB. f. 1878, 63; f. 1883, 28, 29; f. 1884, 34. — [5]) Sill. Am. J. [3] **34**, 277.

(Antimon, Wachs, Paraffin, Wismuth, Blei) in einem Druckapparat unter 6000 atm. gepresst, ohne die geringste Veränderung an den Substanzen wahrzunehmen, resp. zu beobachten, dafs einige derselben zusammengeflossen seien. — Dem entgegen bemerkte W. Spring [1]), dafs Er niemals von dem Uebergange aus dem festen in den flüssigen Zustand betreffs Seiner Versuche gesprochen habe, sondern lediglich von der Schweifsbarkeit der Körper durch Druck, welche, wie Er hinzufügt, nur bei einer bestimmten Temperatur statthat, ober- oder unterhalb welcher die Veränderungen durch Druck nicht eintreten können.

Loth. Meyer [2]) schrieb einen sehr lesenswerthen, gediegenen Aufsatz über die bisherige Entwickelung der *Affinitätslehre.*

W. Ostwald [3]) fand, dafs die isomeren *Mononitrosalicylsäuren* (1, 2, 3 und 1, 2, 5) vom Schmelzpunkt 228° (Para- [4]) und 140° (Ortho- [5]) in der Stärke ihrer *Verwandtschaft* verschieden resp. ungleich in ihrer molekularen Leitfähigkeit (μ) seien [6]). In folgenden Tabellen sind die Werthe von μ mit denjenigen der Verdünnungen (v = Liter pro Gramm-Molekül) angegeben:

o-Mononitrosalicylsäure 1 : 2 : 3				p-Mononitrosalicylsäure 1 : 2 : 5			
v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)	v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
128	254,6	255,4	255,0	256	262,0	262,0	262,0
256	287,0	288,0	287,5	512	294,0	293,2	293,6
512	310,4	311,6	311,0	1024	316,2	316,0	316,1
1024	328,0	329,4	328,7	2048	328,0	330,6	329,3
2048	336,2	338,4	337,3				

Hiernach ist also die „benachbarte“ Säure merklich stärker als die „unsymmetrische“, woraus Ostwald in Uebereinstimmung

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 14, 595; Bull. soc. chim. [2] 48, 630. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 134; Phil. Mag. [5] 23, 504. — [3]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 61. — [4]) JB. f. 1875, 573 f. — [5]) Daselbst und JB. f. 1879, 681. — [6]) Vgl. JB. f. 1885, 11 f.

mit einer Hypothese von Baeyer[1]) den Schlufs zieht, dafs nicht nur die „Entfernungen" (welche hier für OH und NO_2 in beiden Fällen die gleiche ist), sondern auch die „Richtungen", nach welchen die Substituenten vertheilt sind, für die Verwandtschaftsgröfse in den *Benzolderivaten* bestimmend sei.

W. Müller-Erzbach[2]) prüfte, ausgehend von der Betrachtung, dafs der Werth $t_1 - t_2$ (t_1 gleich der Temperatur für die Spannung von chemisch gebundenem Wasser, t_2 gleich derjenigen für die gleiche Spannung von unverbundenem Wasser) ein Mafsstab für die Festigkeit der chemischen Verbindung des *Wassers* (in *Salzen*, *Lösungen* u. s. w.) sei, diesen Werth für wasserhaltigen *Kupfervitriol* (+ 3 bis $4^1/_2 H_2O$) und verdünnter *Schwefelsäure* (spec. Gewicht 1,418); wobei Er zunächst fand, dafs derselbe für das Salz (wie für Salze überhaupt) mit der Temperatur abnahm, während er für die wässerige Säure (wie allgemein für Lösungen) mit derselben zunahm. Bringt man in ein weites Gefäfs ein Reagensglas mit dem Salze, nachdem ersteres vorher zu etwa $^1/_4$ mit der Säure gefüllt war, so wird bei 12° das Gewicht des Kupfervitriols, bei 50° dasjenige der Schwefelsäure in ziemlich kurzer Zeit merklich vergröfsert. Es ist mithin ein Gleichgewichtszustand zwischen Krystall und Flüssigkeit möglich und auf die Art die Abhängigkeit der *chemischen Verwandtschaft* von der *Temperatur* zu constatiren.

G. H. Bailey[3]) hielt einen Vortrag über den Einflufs der *Masse* auf den Verlauf der *chemischen Umsetzung*, welcher neue Daten nicht enthält.

J. Chroustchoff (Chrustschoff) und A. Martinoff[4]) machten Mittheilung über die Bestimmung *chemischer Affinitätscoefficienten* nach dem Gesetze der Massenwirkung[5]). Die Untersuchungen selbst wurden (nach dem Vorgange von Debus) derart angestellt, dafs Sie zwei Salze in Wasser lösten, sodann eine mit jenen fällbare Substanz, in ungenügender Menge, hinzubrachten

---

[1]) In der JB. f. 1885, 1399 besprochenen Abhandlung. — [2]) Ber. 1887, 1152. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **6**, 91. — [4]) Compt. rend. **104**, 571; ausführlich Ann. chim. phys. [6] **11**, 234. — [5]) Berthollet (1802); sodann Guldberg u. Waage, JB. f. 1879, 22.

und aus der Analyse des Niederschlages den Theilungscoefficienten [1]) zwischen der hinzugebrachten Säure und den ursprünglichen Basen berechneten. In Anwendung kamen 1) Gemische von *Chlorstrontium* und *Chlorbaryum* mit *Kaliumsulfat*; 2) solche von Kaliumsulfat und *Kaliumchromat* mit Chlorbaryum; die Lösungen der Salze waren 1,5- bis 2procentig. Je nach der Zeitdauer der Einwirkung (die Mischung geschah in üblicher Weise durch langsames Zugiefsen unter beständigem Rühren) enthielten dann die Niederschläge 77 bis 97 Proc. Baryumsulfat und 23 bis 3 Proc. Strontiumsulfat bei kürzerer Versuchsdauer (anfangend von 50 Minuten), resp. 65 bis 90 Proc. Baryumsulfat und 35 bis 10 Proc. Strontiumsulfat bei längerer Versuchsdauer, resp. gemäfs den Versuchsbedingungen, d. h. ob einerseits das Sulfat in die Lösung der gemischten Chloride oder andererseits diese in die Sulfatlösung gegossen wurde. Bei Anwendung des Gemisches von Kaliumsulfat und -chromat entstand ein Niederschlag, der je nach den Versuchsbedingungen 50 bis 45 Proc. Baryumsulfat und 50 bis 55 Proc. Baryumchromat enthielt. Aufserdem wurde constatirt, dafs *Strontiumsulfat* vollständig in *Baryumsulfat* mittelst Chlorbaryum innerhalb einiger Stunden verwandelt werden kann, sowie dafs innerhalb 137 Minuten die Umwandlung von ca. 50 Proc. des ersteren Salzes stattfindet. Ferner liefsen sich 12 Proc. Baryumsulfat in Baryumchromat durch Einwirkung eines Gemenges gleicher Moleküle Kaliumsulfat und -chromat während 47 Minuten verwandeln, während mit einer gleichen Lösung innerhalb der gleichen Zeit nur 1,5 Proc. Baryumchromat in Sulfat übergingen. Im Verlaufe von 45 Stunden erreichten diese Umsetzungen eine Grenze (17 Proc. Chromat in Sulfat und 22 Proc. Sulfat in Chromat). — Endlich wurden für obige Reactionen auch *thermische* Messungen angestellt, deren Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt sind:

---

[1]) Berthelot und Jungfleisch, JB. f. 1869, 45 ff.; Berthelot, daselbst 48 f.; auch Thomsen, daselbst 112.

$SrCl_2$ (gelöst)	+ K_2SO_4 (gelöst)	....	+ 885	cal.	bei	7 bis 8°
$BaCl_2$ „	+ K_2SO_4 „	....	+ 6850	„	„	7 „ 8°
$BaCl_2$ „	+ $SrCl_2$ „	+ K_2SO_4 (gelöst)	+ 5000	„	„	7 „ 8°
$SrCl_2$ „	+ K_2SO_4 „	....	− 500	„	„	20°
$BaCl_2$ „	+ K_2SO_4 „	....	+ 5300	„	„	20°
$BaCl_2$ „	+ $SrCl_2$ „	+ K_2SO_4 (gelöst)	+ 4000	„	„	20°
$BaCl_2$ „	+ K_2CrO_4 „	....	+ 6800	„	„	22°
$BaCl_2$ „	+ K_2SO_4 „	....	+ 5100	„	„	22°
$BaCl_2$ „	+ K_2CrO_4 „	+ K_2SO_4 (gelöst)	+ 6100	„	„	22°

Hieraus geht hervor, dafs das rasch bereitete Gemisch von Chlorbaryum und Chlorstrontium mit Kaliumsulfat keineswegs die mittlere Wärmemenge der einzelnen Zersetzungen (von $BaCl_2$ resp. $SrCl_2$ mit K_2SO_4) giebt, während dies allerdings bei der Zersetzung von Chlorbaryum mit chromsaurem und schwefelsaurem Kali nahezu der Fall ist (gef. 6100, ber. 5950 cal.). Dieses Resultat steht mit dem der obigen Fällungsversuche im Einklang, bei welchen ebenfalls das Zersetzungsproduct, mit Sulfat und Chromat zugleich, beinahe das Mittel der einzelnen Umsetzungen vorstellte. Es kann jedoch, wie ferner aus diesen Untersuchungen hervorgeht, weder der Anfangs- noch der Endzustand des Systems dazu dienen, chemische Affinitätsconstanten festzustellen; die Methode der Fällung kann hierzu also nicht verwerthet werden.

Eine von J. Thore[1]) präsumirte „neue Kraft“, darin bestehend, dafs ein freischwebender Elfenbeincylinder durch einen feststehenden bei der Annäherung (mit der warmen Hand) in Schwingungen geräth, wird von W. Crookes[2]) als beruhend auf Anziehung (resp. Abstofsung) durch *Wärmestrahlen* [3]) zurückgeführt.

G. A. Hagemann[4]) machte Bemerkungen gegen die *Aviditäts*formel von J. Thomsen[5]), worauf Letzterer[6]) erwiderte.

R. Fink[7]) untersuchte die relative *Affinität der Metalle* löslicher schwefelsaurer Salze zu *Schwefelsäure* derart, dafs die *Hydrate* dieser Metalle mit der äquivalenten Menge der Sulfatlösung eines anderen Metalles versetzt und mit dieser (welche in

---

[1]) J. Thore, une nouvelle force? Dax, 1887. — [2]) Chem. News 55, 251. — [3]) JB. f. 1875, 58. — [4]) Ber. 1887, 556. — [5]) In der JB. f. 1869, 112 besprochenen Abhandlung. — [6]) Ber. 1887, 1155. — [7]) Ber. 1887, 2106.

100 ccm 1 Aeq. in Grammen Salz enthielt) unter häufigem Umschütteln drei Stunden auf dem Wasserbade digerirt wurden. Nach dem Filtriren kam sodann Niederschlag und Lösung zur Analyse. Diejenigen Salze, welche mit dem Oxyd basische Verbindungen zu bilden vermochten, digerirte Er vor ihrer Anwendung mit der Lösung ihres Sulfats in obiger Weise, wodurch sie, wie es sich herausstellte, stets nach constanter Zusammensetzung in diese basischen Salze übergingen, welche letzteren nunmehr nach dem Filtriren und Auswaschen mit dem neutralen Sulfat, wie oben angegeben, in Berührung traten. Nur das Nickelhydrat wurde als solches verwendet, weil der Betrag an Salz, den es aufnimmt, gering ist. Es stellte sich hierdurch heraus, dafs das *Magnesium* als stärkstes basisches Metall angesehen werden kann, da es weder von basischem Kupfersulfat noch Nickel-, Mangan- oder Eisensulfat gefällt wird, dagegen aus letzteren Lösungen resp. 60,5 Proc. (Ni) und 71,2 Proc. (Mn sowie Fe) Oxyd ausscheidet. Nächstdem folgt das *Mangan*, welches allerdings erheblich schwächer wirkt, sodann *Kobalt* und *Nickel*, hiernach *Zink*, danach *Kupfer* und endlich *Eisen* als Oxydul. Basisch schwefelsaures Kupfer vermag das Eisen zu 60,8 Proc. aus seiner Vitriollösung auszufällen (im Wasserstoffstrom, um Oxydation zu vermeiden).

Eine überaus ausgedehnte Abhandlung von J. W. Brühl[1]) über den Einflufs der einfachen und sogenannten mehrfachen *Bindung* der *Atome* auf das *Lichtbrechungsvermögen* von *Verbindungen* kann hier unmöglich Gegenstand eingehender Berichterstattung sein, zumal die darin niedergelegten Thatsachen zum grofsen Theil bereits früher[2]) in diesem Berichte besprochen wurden. Folgende Sätze mögen deshalb daraus hervorgehoben werden, die ebenfalls zum Theil schon früher gefunden wurden: Stellungs*isomere*, (ortsisomere) Körper besitzen nahezu identisches Refractionsvermögen, sättigungsisomere (d. h. nach der gewöhnlichen Sprache *metamere* und *polymere*) dagegen verschie-

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 307 bis 361; erheblich gekürzt: Ber. 1887, 2288. — [2]) Siehe namentlich JB. f. 1881, 114 f., 1108 ff.; f. 1880, 5, 6 f., 10 f.; f. 1879, 154 f.; ferner JB. f. 1886, 293.

denes, und zwar ist die Differenz annähernd constant bei constantem Unterschiede der Sättigungscapacität. Es ist daher die früher aufgestellte Regel von Gladstone[1]), wonach das *Refractionsäquivalent* sich bei Aenderung des Kohlenstoffgehalts einer Verbindung sonst aber nicht ändern sollte, unrichtig. Eine sogenannte doppelte Bindung der Atome (Aethylenbindung, d. h. Bindung mit freien Valenzen) ist zwei einfachen niemals optisch äquivalent; bei Umwandlung der ersteren in die anderen verschwindet das Refractionsinkriment der Körper entweder gänzlich oder theilweise, je nachdem sämmtliche mehrfache Bindungen oder nur ein Theil derselben aufgelöst werden. Der optische Effect der Aufhebung mehrfacher Bindungen ist auch der gleiche, ob dabei offene Atomketten resultiren (Aethylen u. s. w.) oder sogenannte ringförmige Gebilde. Allgemein gesagt, ist mithin, wie aus der Verschiedenartigkeit der Refraction für verschiedenartig gebundene Körper einleuchtet, die *Atomrefraction* des *Kohlenstoffs*, *Sauerstoffs* und wahrscheinlich auch anderer mehrwerthiger *Elemente* nicht unveränderlich, indeſs bei gleicher Sättigung annähernd constant. Nur bei *einwerthigen* Elementen ist sie jedoch ziemlich stabil. Mit Anwendung Seiner[2]) Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{p}{d}$, in welcher n den Brechungsexponenten, d das specifische Gewicht bei 4°, p die Dampfdichte bedeutet, fand Er nunmehr [3]) für folgende Elemente folgende *Atomrefractionen* im Mittel: für *Wasserstoff* 1,04 (in flüssigen organischen Verbindungen) oder 1,05 (als gasförmiges Element); für *Chlor* 6,02 (in flüssigen organischen Verbindungen) oder 5,78 (als Element); für *Kohlenstoff* 2,48 (einfach gebunden) resp. 3,37 (doppelt gebunden) resp. 3,75 (dreifach gebunden); für *Sauerstoff* 4,06 (einfach gebunden) resp. 4,82 (doppelt gebunden). — Was die Constitution des *Benzols* betrifft, so ist Brühl der Ansicht, daſs dieselbe unter Umständen eine verschiedene sein könne (?), offenbar im Anschluſs an die Hypothese von Laar[4]) über die so-

---

[1]) JB. f. 1870, 166. — [2]) Vgl. JB. f. 1886, 293. — [3]) Vgl. JB. f. 1880, 180 ff. — [4]) JB. f. 1885, 6; f. 1886, 15.

genannte Tautomerie. Im Uebrigen folgerte Er, den Kekulé-schen Anschauungen gemäfs, dafs im Benzol drei Acetylengruppen enthalten seien, und zwar aus der gefundenen *Molekularrefraction* (obiger Formel entsprechend) dieses Kohlenwasserstoffs (= 25,93 für die C-Linie), welche ungefähr gleich dreimal derjenigen des *Acetylens* (= 9,06 für n_c) ist, sowie daraus, dafs bei der Polymerisation des letzteren (wie sich ebenfalls aus diesen Zahlen ergiebt) keine erhebliche Brechungsverminderung, wie sonst durch Umwandlungen von Doppelbindungen in einfache hätte stattfinden müssen, geschah. Analog erörterte Er die Constitution von Benzolderivaten (*Carvol*, *Carvacrol*) sowie des *Naphtalins*, dem Er ebenfalls die übliche Formel giebt. Für dieses wie für folgende seiner Derivate fand Er folgende *Molekularrefractionen*: *Naphtalin* = 43,93; *α-Naphtol* = 45,69; *Monobromnaphtalin* = 50,78; *Methyl-α-Naphtoläther* = 50,27; *Dimethylnaphtalin* = 52,99; *Propyl-α-Naphtoläther* = 59,06; *Hexahydrodimethylnaphtalin* = 52,16; *Hexahydronaphtalin* = 43,12.

Die Arbeit von L. Henry[1]) über die Gleichwerthigkeit der vier Affinitäten des *Kohlenstoffs* ist auch in der unten verzeichneten Quelle[2]) zu finden.

Loth. Meyer[3]) stellte in Gemeinschaft mit F. Binnecker Versuche an, um eine Reihe von verschiedenen Metallsalzen auf die Fähigkeit, die Oxydation der *schwefligen Säure* durch Sauerstoff zu beschleunigen, d. h. auf ihre Function eines *Sauerstoffüberträgers*[4]) zu prüfen. Zu dem Ende wurden durch Lösungen der Salze von bekannter Concentration, die in einem Glaskolben innerhalb eines siedenden Wasserbades sich befanden, gleichzeitig aus einem Gasometer Sauerstoff und aus einem kupfernen Gefäfse schweflige Säure in möglichst gleichförmigem Strome eine bestimmte Zeit hindurch geleitet, sodann die überschüssige Schwefligsäure durch Kohlensäure verdrängt und endlich die entstandene Schwefelsäure bestimmt; welche letztere natürlich bei Anwendung von Sulfaten als Ueberträger nach Abzug der in diesen ent-

[1]) JB. f. 1886, 34. — [2]) Compt. rend 104, 1106. — [3]) Ber. 1887, 3058. — [4]) Kefsler, JB. f. 1863, 124; auch Harcourt, in der JB. f. 1864, 9 erwähnten Abhandlung.

haltenen zur Berechnung gezogen wurde. Von den untersuchten Salzen: *Mangansulfat*, *-chlorür*, *Kupfersulfat*, ferner den Chloriden und Sulfaten des *Eisens* und *Kobalts*, den Sulfaten von *Nickel*, *Zink*, *Cadmium* und *Magnesium*, endlich *Thallium-* und *Kaliumsulfat* erwies sich ersteres am wirksamsten. Ein Gramm-Molekül desselben, $MnSO_4 . 5H_2O$, in 20 Litern Wasser lieferte in vier Stunden sechsmal so viel an neugebildeter Schwefelsäure, als das Salz enthielt, also $5H_2SO_4$ auf $1MnSO_4$. Aehnlich wirkte Manganchlorür, das unter gleichen Bedingungen (resp. in gleicher Verdünnung) in gleicher Zeit $4,3H_2SO_4$ gab. Aus Kupfervitriol entstand in concentrirter Lösung das unlösliche rothe *schwefligsaure Kupferoxyduloxyd* [1]), in verdünnter ein grünes, lösliches Salz, welches unter Abscheidung von etwa $^1/_3$ Thl. metallischen Kupfers wiederum Sulfat bildet. Das Maximum der Wirkung des Salzes als Sauerstoffüberträger wurde mit einer 3,11 procentigen Lösung (1 Gramm-Molekül in 8 Litern) erreicht und betrug die neugebildete Schwefelsäure zunächst etwa neun Zehntel der im Salze enthaltenen; später, nach lange fortgesetzter Einwirkung auf $1CuSO_4$ in Lösung, durchschnittlich $0,23H_2SO_4$. Von den oben noch genannten Salzen wurden diejenigen von Eisen und Kobalt nächstdem am wirksamsten befunden, danach, weniger, obwohl deutlich bemerkbar, die anderen angeführten Sulfate, mit Ausnahme derjenigen von Thallium und Kalium, die sich in verdünnter Lösung, wie auch freie Schwefelsäure, völlig unwirksam verhielten. — Obige Versuche bestätigen die schon von Kefsler sowie auch Harcourt (l. c.) gemachte Annahme, dafs die Sauerstoffübertragung auf einer abwechselnden Reduction und Oxydation des Ueberträgers beruht, da diejenigen Metalle (vorab das Mangan), welche leicht aus einer Oxydationsstufe in die andere überzugehen vermögen, sich als die wirksamsten erwiesen. Obschon *Zink*, *Cadmium* und *Magnesium* nur in einer Oxydationsstufe bekannt sind, so scheint es ihrer Wirkungsweise zufolge doch, dafs sie unbeständige *Suboxyde* zu bilden im Stande sind. Was endlich die scheinbar auffällige Thatsache betrifft, dafs die-

[1]) JB. f. 1851, 365 ff.; f. 1861, 312; f. 1863, 277.

jenigen Stoffe, welche, wie das Manganoxydul, eine gröfsere *Verwandtschaft* zum Sauerstoff (der geläufigen Ansicht zufolge) besitzen, als wie die schweflige Säure, dennoch diese zur Oxydation zu bringen vermögen, so sucht Lothar Meyer mit Recht dieselbe einfach durch die Annahme zu erklären, dafs es Stoffe gäbe, an welche Sauerstoff (oder auch Chlor) sehr leicht hinantrete, um sie ebenso leicht wieder zu verlassen.

Gegenüber der Annahme, dafs aus der *Bromsäure* und *Chlorsäure* sowie ihren *Salzen* das Halogen leicht durch Jod sowie aus der Chlorsäure das Chlor durch Brom verdrängt wird, fand A. Potilitzin[1]), dafs, wenn man eine mit *Chlor* gesättigte Lösung eines Bromats (*bromsaures Natrium*) in Wasser längere Zeit, z. B. 50 Tage lang, an einem dunklen Ort innerhalb einer dunklen Flasche stehen läfst, Brom sich abscheidet und die Lösung neben Chlormetall freie Chlor- sowie auch Bromsäure enthält. Die Reaction geht hierbei wahrscheinlich folgender Gleichung gemäfs vor sich: $5 NaBrO_3 + 6 Cl + 3 H_2O = 5 NaCl + 5 HBrO_3 + HClO_3$; daneben finden aber jedenfalls (wegen der Abscheidung von freiem Brom sowie Bildung von Brommetall) noch eine oder mehrere Nebenreactionen statt. Während ferner selbst nach einigen Stunden keine Einwirkung zu bemerken ist, wenn man ein Chlorat (*chlorsaures Natrium*) in wässeriger Lösung mit Brom zusammen schüttelt, wird in einem solchen Gemisch nach 45stündigem Stehen unter Lichtabschlufs eine Reaction eingeleitet, bei welcher sich, analog der obigen, Bromsalz, Chlor- und Bromsäure bildet. — Endlich prüfte Er auch die Einwirkung von Jod auf die Chlorate und Bromate, wobei Er fand, dafs nicht der gebräuchlichen Annahme[2]) gemäfs das Jod leicht Chlor und Brom substituirt, sondern dafs der Hauptsache nach (bei Anwendung von *Kaliumchlorat*) folgende Gleichung realisirt wird: $5 KClO_3 + 6 J + 3 H_2O = 5 KJ + 5 HClO_3 + HJO_3$. Daneben erfolgen noch Umsetzungen, wie $KJ + HJO_3 = HJ + KJO_3$ und $HJ + HClO_3 = HCl + HJO_3$. Aehnlich wie das chlor-

[1]) Ber. (Ausz.) 1887, 772; Chem. Centr. 1887, 1218 f. (Ausz.). — [2]) Kämmerer, JB. f. 1862, 75 f.

saure Kalium verhalten sich *chlorsaures Natrium* und *chlorsaures Baryum*.

Berthelot und André[1]) haben des Eingehenden die Ersetzung des *Ammoniaks* in seinen Salzen durch *Magnesia* studirt, nicht minder wie durch Alkali und Kalk. Allgemein ergab sich, daſs die Magnesia das Ammoniak nur wenig und bei längerer Dauer des Versuchs austreiben kann; dann aber, jedoch nur bei erhöhter Temperatur (100°), sämmtliches. Auch das Kalkhydrat kann, wenn nicht länger gekocht wird, nicht den ganzen Ammoniakgehalt ersetzen und nur das Natron vermag dies zu leisten, obschon dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit dazu bedarf. Vor Allem widersteht das *phosphorsaure Ammon-Magnesium* der Einwirkung der Magnesia wie nicht minder derjenigen der anderen Basen, so daſs dies der Bildung entsprechender Doppel- resp. basischer Salze zugeschrieben werden muſs. Die einzelnen Resultate waren die folgenden: 1) Magnesiumammoniumphosphat; dieses wurde einige Zeit bei 100° getrocknet, wodurch es etwas Ammoniak verlor und nunmehr 7,66 Proc. Stickstoff enthielt. 0,3582 g davon, in einem Liter Wasser gelöst, verloren nach $^1/_2$ stündigem Kochen mit 5- bis 6 procentigem Natron (100 ccm) 7,39 Proc., nach einer Stunde die gesammte, oben angegebene Menge. 0,3133 g desselben Salzes, mit 100 ccm einer 6- bis 8 procentigen Natronlauge verrührt, gaben nach 24 Stunden 3,5 Proc., nach drei Tagen 5,99 Proc., nach sieben Tagen 7,07 Proc. und endlich nach 13 Tagen 7,17 Proc. Stickstoff, also innerhalb dieser Zeit noch nicht einmal die ganze Menge. 0,4824 g des Salzes gaben ferner mit 1 Liter Wasser, zu welchem 5 g Aetzkalk kamen, nach $^1/_2$ stündigem Kochen 2,36 Proc., nach einstündigem 2,56 Proc. Stickstoff, also nur etwa $^1/_3$ der Gesammtmenge. Fügt man, ohne mit dem Kochen aufzuhören, der Masse noch 100 ccm Natronlauge (der obigen Stärke?) hinzu, so erhält man nach weiterem einstündigem Kochen auſserdem 3,75 Proc., mithin im Ganzen 6,31 Proc. Stickstoff. Bei gewöhnlicher Temperatur verdrängen 5 g Kalk, in

[1]) Ann. chim. phys. [6] 11, 294 bis 310; Bull. soc. chim. [2] 47, 835; vgl. JB. f. 1886, 339.

125 ccm Wasser vertheilt, aus 0,432 g Ammon-Magnesiumphosphat: nach 24 Stunden 2,70 Proc., nach fünf Tagen 5,10 Proc. und nach elf Tagen 5,71 Proc. Stickstoff. Magnesia endlich gab folgende Resultate: 5 g davon in einem Liter Wasser, mit 0,5112 g des Doppelphosphats zusammengebracht, nach einer Stunde Kochen nur Spuren Ammoniak; mit 0,4736 g (einem zweiten Versuch zufolge) 1,01 Proc. Stickstoff. Kocht man das Salz mit einer Mischung von Kalk und Natronlauge, so entwickeln sich schon nach einer halben Stunde 7,47 Proc. Stickstoff (aus 0,455 g), also fast die Gesammtmenge des Ammoniaks; wird aber zunächst nur Magnesia hinzugebracht und dann, unter erneuertem Kochen, Natronlauge, so ist die Wirkung der letzteren unvollkommen (5,41 Proc. aus 0,5112 g; resp. 4,57 Proc. aus 0,4736 g, nach einstündigem Erhitzen). — *Chlorammonium* ist sehr viel weniger widerstandsfähig als das obige Phosphat. Natron gab damit (0,3747 g) schon nach $^1/_2$ stündigem Kochen sämmtlichen Stickstoff frei (gefunden 26,15, berechnet 26,16 Proc. N); bei gewöhnlicher Temperatur wurden nach drei Tagen 25 Proc. Stickstoff entbunden. Kalk entband aus 0,275 g gleichfalls durch Kochen während einer halben Stunde die gesammte Menge Ammoniak (gefunden 26,17 Proc. N); Magnesia jedoch unvollständige Mengen (22,38 bis 24,51 Proc. N) innerhalb eines einstündigen Kochens, und wurden diese Procente kaum durch Hinzufügung von Natron und erneuertes Kochen vergröfsert, welche Thatsache offenbar in der Bildung eines *basischen*, schwierig zersetzbaren *Ammon-Magnesiumchlorürs* ihre Erklärung findet. Dieses wurde auch dadurch nachgewiesen, dafs der Rückstand von der Operation, nach dem Auflösen in Schwefelsäure und Verdampfen, mit Kalk geglüht reichliche Mengen Ammoniak entwickelte. — *Chlorammonium-Magnesium*, $4 NH_4Cl . 5 MgCl_2 . 33 H_2O$, wurde ebenfalls untersucht. Das Salz, eine neue Verbindung, ist gut krystallisirbar; es enthält 4,36 Proc. Stickstoff. Natronlauge entwickelte daraus (0,7022 g) bei gewöhnlicher Temperatur nach 24 Stunden 2,70, nach 48 Stunden 3,87, nach sieben Tagen 4,50 Proc., d. h. die Gesammtmenge Stickstoff; Kalk unter den gleichen Umständen nach zwei Tagen 2,27, nach fünf Tagen 3,67, nach acht Tagen

4,05 Proc., beim Kochen schon nach einer Stunde 4,38 Proc.; Magnesia dagegen beim Kochen nach einer halben Stunde 2,76 bis 3,09 Proc., welche Menge durch eine Stunde fortgesetzten Erhitzens nicht vermehrt wurde. Endlich prüften Sie auch das *Chlorzink-Ammonium* der Formel $ZnCl_2 . 6NH_4Cl . {}^2/_3 H_2O$, eine grob krystallinische Verbindung. Natron bei gewöhnlicher Temperatur gab damit nach zwei Tagen 7,49, nach sieben Tagen 10,85 Proc. Stickstoff (N berechnet = 11,0 Proc.); bei 100° entwichen schon innerhalb einer halben Stunde 10,82 Proc. Kalk gab: in der Kälte nach zwei Tagen 8,19, nach fünf Tagen 10,48, nach elf Tagen 10,85 Proc.; bei 100° nach einer halben Stunde 11,2 Proc. Stickstoff, also eine völlige Zersetzung. Magnesia lieferte nach halbstündigem Kochen 9,39 Proc. Stickstoff, welcher letztere durch fortgesetzte Behandlung sich nicht vermehren liefs. Ein anderes *Chlorzink-Ammonium* von der Zusammensetzung $ZnCl_2 . 3NH_4Cl . H_2O$ (Stickstoffgehalt = 13,35 Proc.) liefs entweichen: durch Natronlauge in der Kälte 8,37; 9,59; 11,06; 12,84 Proc. Stickstoff in bezw. 1, 2, 3 und 7 Tagen; durch Kalk in der Kälte 8,37; 9,36 und 12,55 Proc. in beziehungsweise 1, 2, 8 Tagen; nach dem Kochen während einer halben Stunde 13,47 Proc. (völlige Zersetzung); durch Magnesia endlich beim Kochen während einer halben Stunde 11,52 Proc. Auch diese Menge wurde wie oben durch fortgesetztes Kochen nicht vermehrt.

Im Verlauf Seiner [1]) fortgesetzten Untersuchungen über die *chemische Reactionsgeschwindigkeit* erörterte F. Urech [2]) den Einflufs der Reactionsproducte auf die Geschwindigkeitsconstante, da es sich ergab, dafs die Bromirungsgeschwindigkeit der *Fettsäuren* [3]) nicht nach der früher [1]) gegebenen Formel: $K = log\ nat\ (u_0/u . v/v_0) . 1/t$ erfolgte. Combinirt man indefs diese Formel mit dem Ausdrucke für die jeweilig entstandene Menge Bromwasserstoff, so läfst sich bei einigen Säuren für die totale Reactionsdauer ein constanter Zeitcoëfficient erhalten. Mit *Isobutylameisen-*

[1]) JB. f. 1886, 16 f. — [2]) Ber. 1887, 234. — [3]) JB. f. 1880, 753 (Hell und Urech).

säure z. B. wurden nach der Gleichung $K = log[(u_0 v/v_0 u)(\bar{u})^{1/2} . 1/t]$ Werthe für $log\,K$ erhalten, die um die Zahl $\bar{2},65$ schwankten ($\bar{u}$ bezeichnet die zur Zeit t vorhandene Bromwasserstoffsäure). Nimmt man dann ferner an (was unbedenklich geschehen kann), dafs die Ingredienzen ihrer Abnahme entsprechend influiren, so erhält der Functionsausdruck die Form $[(\bar{u})^x/(u^m v^r)]$ und es nimmt in Folge dessen der JB. f. 1886, S. 18 für K erwähnte Ausdruck die Gestalt an:

$$K = log\ nat\left[\frac{u_0}{v}\left(\frac{u' + \sum_0^\infty \varDelta u'}{u'_0 + \sum_0^\infty \varDelta u'}\right)\frac{1}{t}\cdot\frac{(\bar{u})^x}{u^m\left(u' + \sum_0^\infty \varDelta u'\right)^r}\right].$$

In stark verdünnten wässerigen Lösungen erreicht der Einflufs der entstehenden Producte auf die Reactionsgeschwindigkeitsconstante einen sehr geringen Werth gegenüber dem durch die einfache Normalformel bestimmten Geschwindigkeitsverlauf; in Folge dessen schon die Formel $K = log\ (u_0 v/v_0 u) . 1/t$ genügt.

Gegenüber einer Bemerkung von Reicher[1]), dafs nach Fr. Urech[2]) die *Reactionsgeschwindigkeit* zwischen zwei Körpern A und B durch einen Ueberschufs von A in anderer Weise beeinflufst werde, als durch einen äquivalenten von B, bemerkte Letzterer[3]), dafs allerdings der chemische Effect, der durch den Einflufs der einen oder anderen Art entstehe, gleich sei, aber dennoch reactionsäquivalente Ueberschüsse der beiden Ingredienzien nach verschiedenen Potenzen wirken, gemäfs der Differentialgleichung: $-dt/d\,C = 1/[K_1(C . C_1^2)]$. In dieser kann eine Vertauschung des Ingredienzüberschusses nicht vorgenommen werden, weil das eine Ingredienz C in der ersten, das andere C_1 in der zweiten Potenz in Wirksamkeit tritt, so dafs selbst ein reactionsäquivalenter Ueberschufs von C oder C_1 verschiedene Werthe für K der Differentialgleichung hervorbringt. Wird der Ueberschufs des einen oder anderen Ingredienzes über das reactionsäquivalente Verhältnifs hinaus als ein beschleunigend wirkender Zusatz angesehen, so wird $1/K . 1(C . C_1^2) = 1/K . 1/[C.(C.\alpha)^2] =$

---

[1]) Dieser JB., weiter unten. — [2]) In der JB. f. 1885, 14 f. besprochenen Abhandlung. — [3]) Ber. 1887, 1634.

$1/K . 1/\alpha^2 . 1/(C . C^2) = 1/K_1 . 1/C^3$. Nimmt man letzteren Ausdruck als zweiten Differentialquotienten in Rechnung, so erhält man durch vollständige Integration:

$$\int\int\frac{d^2t}{dC^2} = \frac{1}{K_1}\int\int\frac{1}{C^3} = -\frac{1}{K_{\prime\prime}}\int\frac{1}{C^2} = \int\frac{dt}{dC} = \frac{1}{K_{\prime\prime}}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right)$$
$$= \frac{1}{K_{\prime\prime}}\left(\frac{C_0 - C}{C_0 C}\right) = t \text{ oder } K_{\prime\prime} = [(C_0 - C)/C_0 C] . 1/t.$$

Svante Arrhenius[1]) hat den Einfluſs der Neutralsalze auf die *Reactionsgeschwindigkeit* der Verseifung von *Essigsäure-Aethyläther*, anschlieſsend an die Arbeit von Ostwald[2]), untersucht. Er bediente sich dazu der aus den Arbeiten von Warder und Reicher abgeleiteten Gleichung $-(dC/dt) = k C C_1$, in welcher t die Zeit, C die Concentration der Basis, C_1 diejenige des Esters und k die sogenannte specifische Reactionsgeschwindigkeit [auch Geschwindigkeitsconstante[3]) genannt, obschon k allgemein nicht constant ist] bedeutet. k ändert sich erheblich mit der Gesammtmenge der Ingredienzien, wie aus den Arbeiten von Ostwald[4]) über die Inversionsgeschwindigkeit der Säuren hervorgeht. Für die Reaction setzte Er $C = C_1$, d. h. es wurden die Lösungen von Aethylacetat und der zur Verseifung dienenden Natronlauge in äquivalenter Stärke verwendet. Daher würde die obige Gleichung zu schreiben sein: $k dt = -(dC/C^2)$, und man hieraus durch Integration erhalten: $k(t_n - t_1) = 1/C_n - 1/C_1 = (C_1 - C_n)/(C_1 C_n)$. Da C_1 (der erste Titer) constant ist, so folgt, daſs auch die Gröſse $k C_1 = (C_1 - C_n)/(t_n - t_1) C_n = Const.$ sein muſs. Dies fand Er bestätigt folgender Tabelle gemäſs, in welcher $k C_1$ resp. die Constanten k im Mittel aus zwei Versuchsreihen zusammengestellt, resp. berechnet wurden (k in Minute und Grammäquivalent pro Liter):

0,05	normale	Natronlösung	$k C_1$ (Mittel)	= 0,247	k (Mittel) = 6,76
0,025	„	„	„	= 0,132	„ = 6,52
0,0125	„	„	„	= 0,0736	„ = 6,48
0,00625	„	„	„	= 0,0383	„ = 6,58
0,00312	„	„	„	= 0,0190	„ = 6,55

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 110 bis 133. — [2]) Dieser JB., weiter unten. — [3]) Vgl. z. B. Urech, JB. f. 1883, 1363; f. 1884, 1403; f. 1886, 16 f.; diesen JB., weiter unten. — [4]) JB. f. 1885, 11 ff.

Hieraus erhellt, daſs, wenn äquivalente Mengen von Aethylacetat und einer starken Base auf einander einwirken, die specifische Reactionsgeschwindigkeit innerhalb der untersuchten Grenzen (d. h. bei schwachen Concentrationen) als unabhängig von den Mengen der in die Reaction eingehenden Körper zu betrachten ist. Die Neutralsalze, welche für die Einwirkung auf den Verseifungsproceſs zur Anwendung kamen, waren *Chlornatrium*, *salpetersaures Natrium*, *essigsaures Natrium*, *unterschwefligsaures Natrium* und *schwefelsaures Natrium*; es fand sich, daſs dieselben eine nur sehr geringe Veränderung der Reaction bewirkten, so daſs angenommen werden kann, daſs sie für das gleiche Salz proportional der Salzmenge sei. Aehnliches fand sich bei der Verseifung mit Kalilauge für die Salze: *Chlorkalium*, *Bromkalium*, *Jodkalium*, *salpetersaures Kalium*, *schwefelsaures Kalium*, sowie *Ferro-* und *Ferricyankalium*; und zwar verzögern in diesem wie jenem Falle Halogenide und Nitrate die Reactionsgeschwindigkeit, die Sulfate und Hyposulfit erhöhen sie und ist für die ersteren beiden Salze die Verseifungsgeschwindigkeit gröſser bei Natron- als bei Kalilauge. Da den Versuchen von Ostwald[1]) zufolge bei der Reaction von Essigäther mit Ammoniak keine constante Geschwindigkeit beobachtet werden konnte, so lieſs sich natürlich hier der Einfluſs der Neutralsalze nicht direct feststellen. Indeſs wurde versucht zu zeigen, ob k etwa als eine Function dargestellt werden könne von S, wenn hierunter die in Anwendung gebrachte Salzmenge verstanden wird, so daſs man hätte $k = A/(1 + aS + bS^2)$, in welcher Gleichung A, a und b Constanten sind. Es zeigte sich, daſs dieselbe leidlich gut die Beobachtungsdaten wiederzugeben im Stande war, wenn (ausgegangen von den Werthen S in Gramm-Aequivalenten pro Liter und Minute) die Constanten die Werthe besaſsen: $A = 39{,}02 \,.\, 400 \,.\, 10^{-5}$, $a = 3{,}103 \,.\, 400 = 1241$, $b = -\,0{,}07133 \,.\, (400)^2 = -\,11\,413$. Sie verliert ihre Gültigkeit, wenn die Salzmenge über 15:400 Gramm-Aequivalent pro Liter steigt. Nach der Beobachtung zeigte sich k im Allgemeinen als

[1]) Dieser JB., weiter unten.

eine mit wachsendem S stetig abnehmende Function (das Salz wirkt also erniedrigend auf die Reactionsgeschwindigkeit), sowie in Uebereinstimmung mit der Berechnung fand sich, dafs, wenn die Ammoniakmenge nicht erheblich viel (mehr als 20 mal) mehr als die Menge von Salz (*Ammoniumacetat*) betrug, die specifische *Reactionsgeschwindigkeit* nur abhängig von der Menge des letzteren und nicht von der des Ammoniaks war. Demzufolge ist nicht minder die Geschwindigkeit unabhängig von der Quantität des entstehenden Alkohols, welches auch ein directer Versuch lehrte. Andere Ammonsalze: *Ammoniumsulfat*, *-nitrat*, *-chlorid*, *-oxalat*, übten, wenn sie in kleiner Menge zugesetzt wurden, bei der Verseifung keinen besonderen Einflufs aus, sondern sämmtliche Salze wirkten gleich stark erniedrigend auf die Geschwindigkeit, wenn sie in äquivalenten Mengen zugesetzt waren.

W. Spring[1]) veröffentlichte eine längere Abhandlung über den Einflufs der *Temperatur* auf die Geschwindigkeit der Einwirkung von *Mineralsäuren* auf *Marmor* (*kohlensaures Calcium*), für welche Boguski und Kajander[2]) den Ausdruck $p.D/(M.100) = y$ gefunden hatten, in welchem y die (molekulare) Concentration, D das specifische Gewicht, p den Procentgehalt des gelösten Stoffes und M sein Molekulargewicht bedeutet. Hiernach wäre die molekulare Reactionsgeschwindigkeit der Säuren (*Chlor-*, *Bromwasserstoff-* und *Salpetersäure*) für Marmor unabhängig von ihrer chemischen Beschaffenheit, mithin gleich bei gleich molekularer Zusammensetzung. Dieses Resultat fand Spring bestätigt, und zwar nicht nur für obige drei, sondern auch noch für die Säuren: *Jodwasserstoff-*, *Ueberchlor-* (und *Essigsäure*). Für den Versuch wurden von jeder Säure je zwei Lösungen von (molekularer) gleicher Stärke verwendet, demgemäfs von Salzsäure je eine 5- und 10 procentige, von Bromwasserstoffsäure 11,09- und 22,19 procentige, Jodwasserstoffsäure 17,53- und 35,07 procentige, Salpetersäure 8,63- und 17,26 procentige, Ueberchlorsäure 13,76- und 27,53 procentige und endlich Essigsäure 8,22- und 16,44 procentige. Der (carrarische) Marmor kam in Ge-

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 13, 173 bis 198; gekürzt Zeitschr. phys. Chem. 1, 209; Bull. soc. chim. [2] 47, 927. — [2]) JB. f. 1876, 12.

stalt rechtwinkeliger Parallelopipeden, die sorgfältig abgeschliffen und dadurch völlig gleich gemacht waren, zur Anwendung, derart, dafs von den Stücken je fünf Flächen mit Wachs überzogen wurden, und auf die Weise in die Säure getaucht, dafs die nicht mit Wachs bedeckte Fläche vertical stand, so dafs die Auflösung regelmäfsig von statten ging. Um letztere durchaus für jeden Versuch mit verschiedenen Säuren vergleichbar zu machen, lag das einzelne Stück Marmor, welches genau 19×16 mm $= 304$ mm^2 mafs, so lange in der Säure, bis sich 400 bis 500 ccm Kohlensäure entwickelt hatten. Die übrige Versuchsanordnung war so getroffen, dafs das berechnete Volum Säure in ein Glasgefäfs kam, das mit einem zweifach durchbohrten Pfropfen verschlossen war, durch dessen eine Bohrung ein gekrümmtes, zum Austritt des Gases unter eine Wanne dienendes Rohr ging, durch dessen andere ein Glasstab sich einschob, an welchem das Parallelopipedon von Marmor mit Wachs festgeklebt war. Senkte Er den Stab, so konnte Er den Marmor im gewünschten Augenblicke in die Säure untertauchen. Das Gas wurde nicht über Quecksilber, welches anfangs nur zum Verschlufs des Leitungsrohres diente, sondern über Wasser aufgefangen, das mit Kohlensäure gesättigt war. Die Gasentwickelung wurde dann mittelst eines Chronographen von 25 zu 25 ccm gemessen; auf die 500 ccm kamen daher 20 Ablesungen. Die *Reactionsgeschwindigkeit* stellte sodann der Quotient: 25 dividirt durch die Anzahl der zu der Entbindung dieser Anzahl Cubikcentimeter nöthigen Secunden dar; den Einflufs der Temperatur lernte Er mittelst Arbeiten bei 15°, 35° und 55° kennen, also in Unterschieden von 20°. Letzteres geschah unter Verwendung eines Wasserbades, dessen Inhalt 100 mal gröfser war, als das Volum des Gefäfses mit Säure und Marmor. In den im Original enthaltenen Tabellen sind für jede Säure (mit Ausnahme der Essigsäure) die folgeweisen Zeiten in Minuten angegeben, welche zur Entwickelung von je 25 ccm Kohlensäure, anfangend von positiv 25 ccm bis zu der Gesammtmenge, gleich 500 ccm, nöthig waren; die hier reproducirte Tabelle giebt die allgemeine mittlere Geschwindigkeit von 25 zu 25 ccm bei den drei genannten Versuchstemperaturen an.

CO_2 ccm	Temperatur 15°			Temperatur 35°			Temperatur 55°		
	Gesammt-dauer	Zeit für je 25 ccm	Geschwin-digkeit	Gesammt-dauer	Zeit für je 25 ccm	Geschwin-digkeit	Gesammt-dauer	Zeit für je 25 ccm	Geschwin-digkeit
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	111	111	0,225	57	57	0,440	28	28	0,895
50	209	98	0,254	98	41	0,609	47	19	1,315
75	311	102	0,245	150	52	0,480	71	24	1,041
100	419	108	0,231	201	51	0,490	99	28	0,892
125	533	114	0,219	256	54	0,460	128	29	0,862
150	653	120	0,208	315	59	0,423	159	31	0,806
175	782	129	0,193	373	58	0,431	195	36	0,694
200	918	136	0,183	436	63	0,390	220	33	0,757
225	1061	143	0,174	508	72	0,347	266	38	0,657
250	1215	154	0,162	587	79	0,316	307	41	0,609
275	1368	153	0,163	668	81	0,308	355	48	0,520
300	1542	174	0,143	758	90	0,277	400	45	0,555
325	1739	197	0,126	858	100	0,250	451	51	0,490
350	1958	219	0,114	968	110	0,227	510	59	0,423
375	2215	257	0,097	1116	148	0,168	572	62	0,403
400	2525	310	0,086	1408	292	0,085	655	83	0,301
425							740	85	0,294
450							867	127	0,196

Das Resultat, auf Grund dessen diese Tabelle aufgestellt werden konnte, ist oben schon erwähnt, dafs nämlich für die untersuchten Mineralsäuren die Reactionsgeschwindigkeit gleich war bei gleicher Versuchstemperatur. Im Uebrigen zeigen die obigen Zahlen für die „Geschwindigkeit“, dafs bei einer gegebenen Temperatur das Maximum der Reactionsgeschwindigkeit nicht mit dem Anfang der Reaction zusammenfällt, obschon hierbei die Concentration der Säure am höchsten ist. Sie wächst im Gegentheil von 0 an, bis etwa 50 ccm verbraucht sind, um dann wieder abzunehmen, und da die Abnahme bis zur Entbindung von 300 ccm eine ziemlich reguläre ist, so kann man sagen, dafs

die „Geschwindigkeit“ von 50 bis 300 ccm Gasentbindung proportional der *Concentration* der Säure ist. — Was endlich den Einfluſs der *Temperatur* bei obigen Umsetzungen betrifft, so erhellt derselbe aus obiger Tabelle, mittelst welcher in der folgenden das Verhältniſs der Reactionsgeschwindigkeiten bei 15 und 35° resp. 35 und 55° berechnet wurde.

Kohlensäure ccm	50	75	100	125	150	175	200	225	250	275	300	325	350	Mittel
Verhältn. der Geschwindigkeiten bei 15 und 35°	2,39	1,96	2,11	2,11	2,03	2,22	2,15	1,98	1,95	1,80	1,93	1,97	1,99	2,05
Verhältn. der Geschwindigkeiten bei 35 und 55°	2,15	2,16	1,82	1,86	1,90	1,61	1,90	1,89	1,92	1,96	2,00	1,96	1,86	1,90

Es ergiebt sich hieraus das Resultat, daſs für je 20° Temperaturdifferenz sich die Geschwindigkeiten annähernd ändern wie eins zu zwei; wonach die *Reactionsgeschwindigkeit* v durch die Exponentialgleichung $v = k . 2^{t/20}$ dargestellt werden kann. Wird auſserdem der Einfluſs der Concentration der Säuren sowie der Oberflächenbeschaffenheit des Marmors berücksichtigt, so kann man setzen: $v = k . c . s . 2^{t/20}$.

Derselbe[1]) hat in analoger Weise statt des Marmors einen isländischen *Kalkspath* untersucht und zwar kam dieser in Stücken, seiner Spaltungsrichtung gemäſs als auch nach seinen zwei krystallographischen Richtungen, d. h. parallel und vertical zur Hauptaxe, in Anwendung. Die nach der Spaltfläche geschnittenen Stücke lösten sich gleichmäſsig rasch, jedoch kaum in einer Säure, welche weniger als 2,34 procentig war. Die Reactionsgeschwindigkeit war auch hier allgemein (nach Entbindung von 50 bis 74 ccm Gas) der Concentration der Säure (*Chlorwasserstoffsäure*)

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 14, 725.

proportional, jedoch nur für Temperaturen von 15 bis 35° und etwas darüber. Bei 55° ist dies nicht mehr der Fall, da hier sich die Geschwindigkeit sehr rasch mit der Concentration vermindert. Man kann also beim Kalkspath die Resultate nicht in der einfachen Weise wie für Marmor darstellen, jedoch ergab sich dem Verhalten des letzteren analog, dafs nach der Entbindung von 350 ccm Kohlensäure diese Gesetzmäfsigkeit nicht mehr zutrifft. Die Geschwindigkeit sinkt ferner fast auf 0 nach Entbindung von 400 (für 15 und 35°) resp. 425 ccm (für 55°), ein Resultat, welches mit demjenigen für Marmor (bei welchem sich die Reaction bis zur völligen Erschöpfung desselben fortsetzte) im Widerspruch steht. Allgemein ist im Uebrigen die Geschwindigkeit der Auflösung des Kalkspaths geringer als diejenige für die Lösung des Marmors, und zwar für alle drei Temperaturen; das Verhältnifs von jener zu dieser beträgt 1:1,69 (bei 15°) resp. 1,73 (bei 35°), oder 1,77 (bei 55°). Dafs die Regelmäfsigkeit (wie oben angegeben) der Reactionsgeschwindigkeit erst nach Entbindung von 50 bis 74 ccm Kohlensäure eintritt, rührt von der Auflösung der Kohlensäure in der Masse her, welches ein besonderer Versuch ergab, wonach zunächst statt der üblichen 10 procentigen Säure eine 20 procentige auf den Spath gegossen wurde und, nachdem der Titer auf 10 Proc. hinabgegangen, diese nunmehr zu dem Versuch verwerthet wurde. Die Schnelligkeit der Auflösung des parallel den Spaltungsflächen geschnittenen Spaths in Salzsäure war die gleiche wie in *Salpetersäure* oder *Jodwasserstoffsäure* mit entsprechenden Titern, also in Uebereinstimmung mit dem für Marmor gefundenen Resultat. *Bromwasserstoffsäure* reagirt jedoch rascher, allgemein etwa um 25 Proc. (gemessen bei 35°). — Diejenigen Stücke Kalkspath, welche parallel der Axe geschnitten waren, lösten sich bei 15° mit einer ähnlichen Geschwindigkeit auf, wie diejenigen der obigen Versuche (parallel den Spaltungsflächen). In dem Mafse jedoch, als die Temperatur steigt (zwischen 35 und 55°), wird die Löslichkeit beschleunigt, so dafs sie endlich 1,23 bis 1,28 mal (für ein Zeitmoment) gröfser wird. Was endlich die vertical der Axe geschnittenen Stücke Kalkspath betrifft, so werden dieselben (bei

niederer Temperatur) am leichtesten von der Säure angegriffen; bei 15° ist auch hier, wie in den obigen Fällen, die Geschwindigkeit der Concentration der Säure proportional. Bei 55° jedoch verläuft die entsprechende Curve unregelmäfsig. Die Geschwindigkeit nimmt zuerst langsam ab, bis etwa der zehnte Theil Kohlensäure entbunden ist, um dann später sehr rasch zu fallen. Zum Unterschied also von dem Verhalten der obigen Stücke Kalkspath, welche, gleichviel ob sie parallel den Spaltungsflächen oder der Axe geschnitten waren, bei höherer Temperatur beschleunigter sich lösten, zeigt die Löslichkeitscurve der in Rede stehenden bei derselben statt der concaven eine anfangs convexe Form, die durch eine concave sich endlich einer Geraden nähert. Die numerische Geschwindigkeit der Löslichkeit für diese Stücke ist im Mittel bei den drei genannten Temperaturen das 1,14 fache derjenigen der parallel der Axe abgeschlagenen. Es besteht mithin eine Beziehung zwischen der *chemischen Wirkung* einer Substanz zu ihrer mechanischen resp. *optischen Structur* (*Elasticität*).

J. J. Boguski[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über die Reactionsgeschwindigkeit der Reaction zwischen *Marmor* und *Salzsäure* etwas weiter ausgeführt[3]). Nachzutragen ist wesentlich, dafs zwar bei gewöhnlicher Temperatur (19 bis 21°) die *Reactionsgeschwindigkeit* der Concentration der Säure proportional ist, nicht aber bei 0°, wo sie langsamer, oder bei 50°, wo sie rascher als die Concentration zunimmt. Hierfür dienten eine Reihe von Beleganalysen, die hier nicht mitgetheilt werden können, die mit Marmorstücken von Kugelgestalt ausgeführt wurden, welche einen Durchmesser von 3,7 bis 5,0 cm besafsen. Die Säure benutzte Er nach einem Volum $v = (\sqrt{4 \pi r^2})^3$, in welcher Formel r den Radius der Kugel bedeutet. Aus der Proportionalität der Reactionsgeschwindigkeit mit der Concentration leitete Er ferner durch Rechnung den Satz ab, dafs diejenige Zeit, nach welcher der n^{te} Theil der in Lösung befindlichen Säure bereits eingewirkt hat,

---

1) Zeitschr. phys. Chem. 1, 558. — 2) JB. f. 1876, 12. — 3) Vgl. Spring, oben S. 22 ff.

von der anfänglichen Concentration unabhängig ist. — Endlich theilte Er auch einige Versuche mit, um die Abhängigkeit der Reactionsgeschwindigkeit von der *Zähigkeit* (*Viscosität*) festzustellen. Er fand, dafs Salzsäure, welche mit dem gleichen Volum Alkohol, Wasser oder Glycerin vermischt war, Kohlensäure aus einem gleichen Quantum Marmor, in der Zeiteinheit etwa das Doppelte an Gas aus wässeriger gegenüber alkoholischer und das Doppelte aus wässeriger gegenüber Glycerinlösung entband.

W. Spring und E. van Aubel[1]) haben ausführliche Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Einwirkung von *bleihaltigem Zink* auf einige *Säuren* bei verschiedenen Concentrationen und Temperaturen angestellt, welche Einwirkung (von Schwefelsäure auf Zink) bereits 1830 von de la Rive[2]) untersucht worden war. Spring und van Aubel lag wesentlich daran, zu prüfen, ob der Vorgang der Auflösung von Zink in Säure wirklich in einer Substitution des Wasserstoffs der letzteren oder darin bestehe, dafs vorher, ehe die Auflösung zu Stande kommt, das Metall oxydirt wird, welches Oxyd nunmehr erst in den chemischen Wirkungskreis tritt. Letzteres wäre der Fall, wenn nach de la Rive die Ursache des chemischen Vorgangs nicht in der relativen Verwandtschaft des Zinks zu den Elementen der Säure, sondern in der Elektrolyse der letzteren besteht, hervorgerufen durch die *Elektricität*, welche aus dem Zink nach der Berührung mit fremden Stoffen, die es fast immer enthält, entbunden wird. In diesem Falle würde sich das Zink in einem allotropischen Zustande befinden, in welchem letzteren es sich jeder anderen Einwirkung als der einer Oxydation oder einem ähnlichen Vorgange widersetzte. Vor Allem liefs sich nun durch die folgenden Versuche feststellen, dafs zwei sehr verschiedene Perioden des Vorgangs zu unterscheiden waren: 1) Das „Ingangsetzen" der Reaction, welches allerdings mit den elektrischen Zuständen des Systems

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 11, 505 bis 554; gekürzt Zeitschr. phys. Chem. 1, 465; ferner auch Bull. soc. chim. [2] 48, 102. — [2]) Ann. chim. phys. 43, 425.

zusammenhängt und 2) die eigentliche chemische Reaction, welche hiervon unabhängig ist. Die Untersuchungsmethode war die gleiche, wie die für die Auflösung des Marmors in Säuren [1]) verwendete, d. h. es wurde eine Menge Q des Gases (Wasserstoff) entwickelt und ein zwanzigstel Volumtheil davon $q = Q/20$ je für sich aufgefangen, die dazu erforderlichen Zeiten t_1, t_2, t_3 u. s. w. gemessen und die „Geschwindigkeiten“ durch die Quotienten q/t_1, q/t_2 u. s. w. $= v_1$, v_2 u. s. w. dargestellt. Im Uebrigen wurden für höhere Temperaturen Wasserbäder verwerthet. Da das reine Zink sich bekanntlich sehr verschiedenartig in Säuren löst, so wurde das mit etwas Bleiglätte verschmolzene, also bleihaltige Metall in Untersuchung genommen. Aus einer solchen einheitlichen Masse, welche 0,6 Proc. Blei enthielt, verfertigten Sie Cylinder von 17 mm Durchmesser, deren Oberfläche mit Ausnahme der einen Grundfläche mit Wachs überzogen war, so dafs eine gleichförmige Einwirkung statthaben konnte. Zunächst wurde derart constatirt, dafs (analog wie beim Marmor, l. c.) die letztere nicht zu Anfang, bei der gröfsten Concentration der Säure, am lebhaftesten war, sondern dafs sie langsam beginnt, und bei schwachen Concentrationen sowie niederen Temperaturen das Maximum dann erreicht, wenn der Gehalt der Säure etwa auf die Hälfte ihres ursprünglichen Werthes gefallen ist. Sonst stellt es sich früher ein. Die Zeit unmittelbar vor diesem Maximum repräsentirt dann die sogenannte *Inductionszeit*, d. h. die Zeit, welche erforderlich ist, um die Reaction in Gang zu bringen. Vom Maximum ab vermindert sich die *Geschwindigkeit* der Einwirkung *proportional der Concentration.* Ferner wurde constatirt, dafs das Volum der benutzten Säure einen Einflufs auf die Anfangsgeschwindigkeit der Reaction besitzt, derart, dafs Metall und Flüssigkeit dabei sich um so mehr erwärmen, je gröfser die Concentration und je höher die gemeinsame Temperatur ist. Auch mit dem Gewicht des benutzten Metalls ändert sich die Geschwindigkeit, und selbst die Form der metallischen Oberfläche

[1]) Dieser JB. S. 22 ff.; vgl. dagegen die Methode von Boguski und Kajander, JB. f. 1876, 12.

hat auf diese einen merklichen Einflufs. Es mufste daher die Untersuchung mit sehr verdünnten Lösungen bei hinreichend niederer Temperatur vorgenommen werden. Da jedoch auch versuchsweise bei hinlänglich hoher Temperatur und mit concentrirteren Säuren operirt wurde, so verwendeten Sie hierfür (weil sonst das Wachs der obigen Cylinder abgeschmolzen wäre) das Zink in Gestalt freier Kugeln. Für diese war indefs das Diagramm der Geschwindigkeit nach Ablauf der Inductionsperiode keine gerade Linie, wie oben für die Cylinder, sondern eine Curve, deren Verlauf man berechnen kann, wenn man ein genau zur Lösung einer Kugel hinreichendes Volum Säure benutzt. Man hat dann $V = V_0 A^{-2/3} (A - C)^{2/3}$ oder $V A^{2/3} = V_0 (A - C)^{2/3}$, in welcher Gleichung V und V_0 die Geschwindigkeit nach der Zeit t und zu Anfang, A die Concentration der Säure zu Anfang und C die nach der Zeit t verbrauchte Menge bedeutet. Ist nun die Geschwindigkeit V_0 für die Concentration A bekannt, so kann man V_0 = der Abscisse setzen und sich danach die Curve (Leitcurve) construiren. — Die angewendeten Säuren: *Chlorwasserstoff-*, *Bromwasserstoff-* und *Jodwasserstoffsäure*, wurden in drei, unter sich den molekularen Verhältnissen entsprechenden Concentrationen benutzt, ausgehend von Salzsäure in 5-, 10- und 15 procentiger Lösung, so dafs also die übrigen Säuren die Verdünnung besafsen: HBr 11,1, resp. 22,2, resp. 33,3 Proc. und HJ 17,5, resp. 35,0, resp. 52,5 Proc., wovon angewendet wurden: je 70,75 (für die verdünntesten), 35,36 (die concentrirteren) und 23,6 (die concentrirtesten Säuren) ccm. Die Lösungen enthielten also in jedem der drei Fälle gleich viele Molekeln. Da die für die Temperaturen 15°, 35° und 55° gewonnenen, im Original tabellarisch zusammengestellten Ergebnisse hier nicht gebracht werden können, so seien hier nur folgende Versuchsresultate hervorgehoben. I. *Chlorwasserstoffsäure.* Bei gleicher Temperatur scheint zwischen der Gesammtdauer der Lösung der Zinkkugeln und der Concentration der Säure keine Beziehung zu bestehen; wie schon oben mitgetheilt, kann man zwei Epochen des chemischen Vorganges unterscheiden: Die erste, während welcher die Geschwindigkeit gröfser wird (bis zur Entbindung von ca. 100 ccm

Wasserstoff bei einer Gesammtentbindung von 1100 ccm), trotzdem der Gehalt an Säure abnimmt (Epoche der *Induction*); die zweite, während welcher die Geschwindigkeit und der Gehalt gleichmäfsig abnehmen. Unter der Voraussetzung, dafs die Auflösung von einer constanten, der Kugeloberfläche zu Beginn der Reaction gleichen Oberfläche von Zink ausgeht und abgesehen von der Inductionszeit verhalten sich die Anfangsgeschwindigkeiten bei gegebener Temperatur sehr annähernd wie die Concentrationen der Säuren. In dieser zweiten Epoche besitzt die *elektrische Leitfähigkeit* keinen merklichen Einflufs auf die Reactionsgeschwindigkeit, dagegen erzeugt in der Epoche der Induction die Säure durch eine langsame Wirkung an der Oberfläche des Metalls offenbar eine Anzahl galvanischer Elemente, indem sie das Blei, welches in dem angewendeten Zink enthalten war, freilegt; dies schlossen Sie folgerichtig aus der jeweiligen Aenderung der Reactionsgeschwindigkeit, welche eintrat, wenn Sie Zinkcylinder mit 15 procentiger Chlorwasserstoffsäure bei 36° behandelten, auf welchen Sie durch chemische Fällung einen leichten Ueberzug von resp. Platin, Blei, Kupfer oder Gold erzeugten. Es ist daher der Vorgang der Lösung eines *Metalls* in einer Säure nicht ausschliefslich die Folge einer elektrischen Wirkung, obschon diese dabei eine nicht unbedeutende Rolle spielt. Für den Einflufs der *Temperatur* fanden Sie ferner das bemerkenswerthe Resultat, dafs wahrscheinlich eine praktisch herzustellende Temperatur (— 70°) existirt, bei der die Wechselwirkung zwischen Zink und Salzsäure (gleichviel, welcher Concentration) gleich Null ist, welcher Wärmegrad fast mit dem Verflüssigungspunkt des *Chlorwasserstoffs* zusammenfällt. — Eine Chlorwasserstoffsäure mit einem Gehalt von 21 Proc. löst das Zink nicht rascher als jede der oben vermerkten Säuren (mit 5, 10 oder 15 Proc.)., und zeigten die Messungen der entwickelten Gasvolumina, dafs eine Beziehung der Gasentbindung zur elektrischen Leitfähigkeit in merklichem Grade nicht besteht. — II. Für *Bromwasserstoffsäure* ergab sich eine bedeutend gröfsere Reactionsgeschwindigkeit, sowie überhaupt eine gröfsere Reactionsfähigkeit als wie für Salzsäure; eine Proportionalität mit der Concentration fand sich erst bei

einer relativ verdünnten Säure, welches daher rührt, daſs das Metall sich bei concentrirteren Lösungen infolge der heftigen Reaction erheblich erhitzt und folglich aus diesem Grunde wiederum der Proceſs beschleunigt wird. Die Epoche der Induction ist überaus kurz. — III. *Jodwasserstoffsäure* zeigte die Eigenthümlichkeit, daſs ihre Reactionserscheinungen zum Theil im Gegensatz zu denen der Bromwasserstoffsäure stehen. Die Geschwindigkeit ist während der Induction kleiner als bei der Chlorwasserstoffsäure, namentlich bei geringer Concentration und niedrigen Temperaturen. Nach Ablauf aber der Inductionsepoche ist die Geschwindigkeit beider Säuren fast gleich. Daſs im Uebrigen nicht wie auf Marmor[1]) die genannten Säuren auf Zink gleichmäſsig reagirten, scheint auf die Umstände zurückzuführen zu sein, daſs 1) die elektrische Leitfähigkeit der Säuren, 2) die Neutralisationswärmen derselben und 3) die Löslichkeit der Zinkhaloidsalze in Wasser dabei eine wesentliche Rolle spielen. — Auch *Schwefelsäure* wurde in Untersuchung gezogen; indeſs ergab sich, daſs ihre Reactionsgeschwindigkeit gegen Zink zu klein ist, um bei Concentrationen, welche einem Gehalt von 5 bis 10 Proc. HCl entsprechen, genau meſsbar zu sein. Es wurde deshalb mit einer 20,14 procent. Säure (äquivalent 15 Proc. HCl) gearbeitet und auſserdem, weil das Zink, wenn es nicht mit einem fremden Metall überzogen ist, eine mehrstündige Inductionszeit zeigt, derart, daſs die Zinkoberfläche mit einer dünnen Bleischicht, hervorgebracht durch augenblickliches Bepinseln mit einer verdünnten Lösung von Bleiacetat, versehen wurde. In diesem Falle bleibt die Erscheinung die gleiche wie bei der Salzsäure, mit Ausnahme dessen, daſs die Reactionsgeschwindigkeit etwa 27 mal geringer als mit letzterer Säure ist. Dieser groſse Unterschied ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daſs bei der Lösung des Zinks in Schwefelsäure der Vorgang wirklich ein lediglich *elektrolytischer* ist, während die in den Halogenwasserstoffsäuren wesentlich einen Vorgang der chemischen *Verwandtschaft* darstellt. Danach würde jener durch die Gleichungen: I. $Zn + H_2SO_4 = ZnO +$

[1]) Dieser JB. S. 22 ff.

$H_2 + SO_3$; II. $SO_3 + H_2O + Aq = H_2SO_4 + Aq$; III. $H_2SO_4 + ZnO = ZnSO_4 + H_2O$ zu formuliren, während bei der Chlorwasserstoffsäure direct das Schema $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$ Geltung hätte. — Endlich erwähnten Sie, dafs das auf Zink chemisch niedergeschlagene *schwarze Blei* gegenüber dem darauf mechanisch mit einem Bleistab verriebenen sich sehr verschieden verhält; nur jenes „inducirt" das Zink, selbst wenn es nicht direct darauf niedergeschlagen, sondern erst später darauf ausgebreitet wird.

In einer Fortsetzung Seiner[1]) Arbeiten über den Einflufs der Temperatur auf die *Geschwindigkeitsconstante* der Inversion von *Saccharobiose* durch Chlorwasserstoffsäure verschiedener Concentrationen wendete sich F. Urech[2]) namentlich gegen eine von van't Hoff angegebene Formel, welcher diesen Einflufs nach der thermodynamischen Gleichung $K = A/T + BT + C$ darstellte. Er erhielt zwar innerhalb der gleichen Concentration eine ziemlich gute Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werthen, verschieden natürlich für verschiedene Concentrationen; allein es zeigte sich, dafs diese Verschiedenheiten keine Gleichmäfsigkeiten in den Unterschieden aufwiesen. Auch besafsen die numerischen Werthe der Constanten innerhalb der gleichen Concentration verschiedene Vorzeichen. Es scheint in Folge dessen, dafs jener thermodynamischen Formel die einfache Interpolationsformel $K = at + at^2 + at^3 \ldots$ vorgezogen werden darf.

H. Landolt[3]) hat Seine[4]) Untersuchungen über die Zeitdauer der Reaction zwischen *Jodsäure* und *Schwefligsäure*, und zwar abermals zum Theil in Gemeinschaft mit Antrick, fortgesetzt. Zur Vervollständigung derselben änderte Er nunmehr die Versuchstemperatur für die Constante K (= 524,35), welche Temperatur früher zu 20° festgehalten worden war. Um dies zu erwirken, resp. die Schwierigkeiten zu umgehen, welche die Ver-

---

[1]) JB. f. 1883, 1363; f. 1884, 1403. — [2]) Ber. 1887, 1836. — [3]) Berl. Acad. Ber. 1887, 21 bis 37; Ber. 1887, 745. — [4]) JB. f. 1885, 23 f.; f. 1886, 25 bis 32.

änderlichkeit des Gehaltes der Schwefligsäure-Lösungen an Gas bei verschiedenen Temperaturen darbot, wurde das ganze Versuchszimmer nebst den nöthigen Apparaten und Flaschen erst nahezu auf den verlangten Wärmegrad gebracht und sodann die Titrirung u. s. w. vorgenommen. Vor dem Zusammengiefsen der Lösungen mufste deren Temperatur endlich durch eine leichte, genau vorzunehmende Erwärmung auf diejenige des Versuchs erhöht werden. Letztere betrug resp. 5°, 10°, 15°, 25°, 30°, 35° und 39,5°, bei welchen zwei höchsten Graden die Prüfung nur einer einzigen Mischung möglich war. Für eine jede Mischung wurde die Constante K bei der Temperatur T, wenn die Reactionsdauer wie früher mit t bezeichnet wird, nach der Formel $K_T = t_T(C_S^{0,904} . C_J^{1,642})$ berechnet. In der folgenden Tabelle ist zunächst das Molekularverhältnifs von $SO_2 : HJO_3 : H_2O$, sodann die Concentration C_S und C_J, das Product $C_S^{0,904} . C_J^{1,642}$, t bei der durch den Index angegebenen Temperatur und ebenso K, in Secunden, verzeichnet. Allgemein fand sich, dafs die Werthe für K zwar bei steigendem Wärmegrad (T) abnehmen, jedoch durchaus nicht regelmäfsig, weshalb eine völlig genügende Interpolationsformel für den Ausdruck K_T nicht gegeben werden konnte. Indefs stellte Landolt doch die folgende (von der Form $K = a + bT + cT^2$) auf: $K_T = 906,05 - 23,01\, T + 0,1888\, T^2$, welche für Temperaturen bis 30° leidlich genügte.

$SO_2 : HJO_3 : H_2O$	C_S	C_J	$C_S^{0,904} . C_J^{1,642}$	t_n	K_n
Temperatur 5° ($n = 5$)					
3 : 3 : 60 000	2,781	2,781	13,519	59,49	804,25
3 : 3 : 45 000	3,708	3,708	28,121	28,80	809,88
3 : 6 : 60 000	2,781	5,562	42,191	18,88	796,57
3 : 4,5 : 45 000	3,708	5,562	54,723	14,31	783,09
3 : 6 : 45 000	3,708	7,416	87,765	8,95	785,50
				Mittel	795,86

$SO_2 : HJO_3 : H_2O$	C_S	C_J	$C_S^{0,904} . C_J^{1,642}$	t_n	K_n
		Temperatur 10° ($n = 10$)			
3 : 3 : 60 000	2,781	2,781	13,519	51,69	698,80
3 : 1,5 : 30 000	5,562	2,781	25,297	27,87	705,03
3 : 4,5 : 60 000	2,781	4,172	26,312	26,28	691,48
3 : 3 : 45 000	3,708	3,708	28,121	24,74	695,71
3 : 6 : 60 000	2,781	5,562	42,191	16,33	688,98
3 : 4,5 : 45 000	3,708	5,562	54,723	12,46	681,85
3 : 7,5 : 60 000	2,781	6,950	60,826	11,18	680,03
3 : 3 : 30 000	5,562	5,562	78,952	8,78	693,20
3 : 6 : 45 000	3,708	7,416	87,762	7,77	681,93
3 : 7,2 : 45 000	3,708	8,896	118,828	5,95	704,19
				Mittel	692,12
		Temperatur 15° ($n = 15$)			
3 : 3 : 60 000	2,781	2,781	13,519	44,67	603,89
3 : 1,5 : 30 000	5,562	2,781	25,297	23,52	594,99
3 : 4,5 : 60 000	2,781	4,172	26,312	22,79	599,65
3 : 6 : 60 000	2,781	5,562	42,191	13,94	588,14
3 : 7,5 : 60 000	2,781	6,950	60,826	9,70	590,01
3 : 3 : 30 000	5,562	5,562	78,952	7,63	602,40
3 : 6 : 45 000	3,708	7,416	87,765	6,96	610,80
3 : 7,2 : 45 000	3,708	8,896	118,328	4,97	588,10
				Mittel	597,25
		Temperatur 25° ($n = 25$)			
3 : 3 : 60 000	2,781	2,781	13,519	32,85	444,10
3 : 6 : 60 000	2,781	5,562	42,191	10,49	442,58
				Mittel	443,34
		Temperatur 30° ($n = 30$)			
3 : 3 : 60 000	2,781	2,781	13,519	28,33	382,99
3 : 6 : 60 000	2,781	5,562	42,191	8,98	378,88
				Mittel	380,94
		Temperatur 35° ($n = 35$)			
3 : 3 : 60 000	2,781	2,781	13,519	25,45	344,06
		Temperatur 39,5° ($n = 39,5$)			
3 : 3 : 60 000	2,781	2,781	13,519	22,35	303,64

Durch Einsetzen der obigen Werthe für K_T in die frühere Gleichung für t erhält man den allgemeinen Ausdruck:

$$t_T = \frac{906.05 - 23,01\,T + 0,1888\,T^2}{C_S^{0,904} \,.\, C_J^{1,642}},$$

und zwar gültig für Temperaturen von 5 bis 40°, sowie (wie aus den früheren Abhandlungen hervorgeht) unter der Bedingung, dafs C_S nicht gröfser als $3\,C_J$ ist, da beim Ueberschreiten dieser Grenze keine Jodabscheidung mehr eintritt. Die nach dieser Formel berechneten, im Original tabellarisch zusammengestellten Daten für t zeigen trotz der derselben anhaftenden Mängel eine gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch, allerdings mit Ausnahme der für die Temperaturen 35 und 39,5° gefundenen Werthe. — Landolt führte endlich Versuche aus über den Einflufs inactiver Substanzen bei der Reaction von *Jodsäure* gegen *Schwefligsäure*, aus welchen Folgendes zu entnehmen ist: Versetzt man eine Mischung von je 50 ccm Schwefligsäure- (enthaltend 0,079435 g SO_2) und Jodsäurelösung (enthaltend 0,1500 g HJO_3) einzeln mit zunehmenden Mengen verdünnter *Schwefelsäure* (3,397 g H_2SO_4 im Liter) und so viel Wasser incl. Stärkelösung, dafs das Volum jeder Flüssigkeit 250 ccm beträgt, so erhält man (bei 18°) schon bei kleinen Antheilen der letzteren Säure eine merkliche Beschleunigung der Reaction. Während die Dauer der letzteren ohne Zusatz von Schwefelsäure bei den angegebenen Mengen 100,5 Secunden betrug, verlief sie nach Zugabe von nur 15 ccm derselben schon in 71,8 Secunden, nach Zusatz von 50 ccm in 41,4, von 100 in 26,6, von 200 in 15,3 und endlich von 300 ccm in 10,9 Secunden. Die Curve, welche die Abhängigkeit der Zeiten t von der Concentration $C_{H_2SO_4}$ (Gramm-Molekül in einem Cubikmeter Flüssigkeit) ausdrückt, entspricht der Formel $t\,(C_{H_2SO_4} + a) = b$, für welche die Constante a sich im Mittel zu 2,418 und b zu $\pm$ 245,6 ergab. Hiernach wird der Vorgang in der Umsetzung zwischen Jodsäure und Schwefligsäure noch complicirter, als wie nach den früher erörterten Thatsachen, da a) das Reactionsproduct der beiden Substanzen eben die beschleunigend wirkende Schwefelsäure ist, b) überschüssige Jod-

säure zugegen ist[1]), c) fortgesetzt Jodwasserstoff, der gleichfalls die Reaction beschleunigt, in zunehmender Menge auftritt. Endlich tritt eine Verzögerung der Reaction ein in Folge der fortschreitenden Abnahme der Moleküle SO_2 und HJO_3 in der Reactionsflüssigkeit. — Nicht minder als die Schwefelsäure wirkten beschleunigend ein: *Chlorwasserstoffsäure* und *Salpetersäure*, etwas weniger *Essigsäure*, dagegen fast nicht *Oxalsäure*. Setzt man den Einflufs der Chlorwasserstoffsäure gleich 100, so ist derjenige der Salpetersäure gleich ± 96, der Schwefelsäure gleich ± 90, der Essigsäure gleich ± 70, endlich der Oxalsäure nur gleich ± 2,6 zu setzen. Diese Zahlen stehen relativ in Uebereinstimmung mit denjenigen Ostwalds[2]) über die Inversionsconstante dieser Säuren für Rohrzucker, resp. deren Einflufs auf die Zersetzung des Essigsäure-Methyläthers[3]). — Der Einflufs der *Salze* auf die in Rede stehende Reaction ist erheblich schwächer als derjenige der Säuren. *Chlornatrium* (in Lösung von 250 g NaCl im Liter) bewirkt erst bei Zusatz von 50 ccm Lösung eine merkliche Abnahme der Reactionsdauer; eine Mischung von 50 ccm Schwefligsäure (0,07431 g SO_2) und 100 ccm Jodsäure (0,3 g HJO_3), zu 500 ccm verdünnt, welche für sich 35,9 Secunden Zeit zur Reaction bedurfte, reagirte nach Zusatz von 50 ccm Kochsalzlösung in 28,6, nach Zusatz von 100 ccm in 23,6, von 200 ccm in 16,0, von 300 ccm in 10,2 und endlich von 350 ccm in 8,4 Secunden. In gleichem Grade wie Kochsalz wirkt *Chlorammonium*, in sehr viel geringerem Mafse, aber in gleicher Art *Alkohol*. — Stoffe, welche den Procefs verlangsamen, liefsen sich nicht auffinden.

Im Anschlufs an obige Untersuchungen mögen diejenigen von F. Selmons[4]) über die Zeitdauer der Reaction zwischen *Ueberjodsäure* und *Schwefligsäure* kurz erwähnt werden. Letzterer suchte wesentlich danach, Anhaltepunkte dafür zu gewinnen, ob die bei dieser Reaction gemachten Beobachtungen einem Ausdrucke von der Landolt'schen Form genügen, resp. das Verhältnifs des Exponenten für C_P (Perjodsäure) zu demjenigen für

---

[1]) Vgl. das JB. f. 1886, 31 Erörterte über die wahre Reaction von Jodsäure gegen Schwefligsäure. — [2]) JB. f. 1884, 20 f. — [3]) JB. f. 1883, 18 ff. — [4]) Chem. Centr. 1887, 502 (Ausz.)

C_J (nach den früheren Daten) festzustellen. Die verwendete Ueberjodsäure bereitete Er aus Natriumperjodat mittelst Ueberführung durch Baryumnitrat ins Baryumsalz und Zersetzung des letzteren durch Schwefelsäure; das Natriumperjodat aus dem Jodat nach Zusatz der gleichen Menge Natronlauge durch Chlor, Lösen des abgeschiedenen Salzes in Salpetersäure und danach Umkrystallisiren. Zunächst ergab sich, dafs, entgegengesetzt dem Verhalten der Jodsäure, bei der Ueberjodsäure nur innerhalb gewisser Molekularverhältnisse freies Jod auftritt und man daher beim Ueberschreiten derselben keine reactionsfähige Flüssigkeit erhält. Wirken z. B. eine gleiche Anzahl Moleküle der Componenten auf einander, so erhält man keine Jodwasserstoffsäure, sondern Jodsäure, $SO_2 + HJO_4 = SO_3 + HJO_3$; wogegen nach der Gleichung $4SO_2 + HJO_4 = 4SO_3 + HJ$ Jodwasserstoff auftritt, der durch überschüssige Ueberjodsäure zu Jod oxydirt wird. Fügt man von dieser jedoch mehr hinzu, so entsteht wieder allmählich nach obiger Gleichung Jodsäure und die Jodabscheidung hört auf. Jedoch bei Einhalten der Reactionsbedingungen für letztere Gleichung fand sich, dafs die von Landolt[1]) für t (die Zeitdauer der Reaction) aufgestellte Formel $t = k_1/(C_S . C_J)^z$ auch für die Umsetzungen der Ueberjodsäure zutreffend war. Bezeichnet C_S die Concentration der schwefligen Säure, C_P diejenige der Perjodsäure, so läfst sich unter der Annahme, dafs $(C_S . C_P)^z . t = (C_S . C_P)_1^z \, t_1$ ist, der Exponent z aus je zwei Versuchen berechnen[2]), indem man hat:

$$z = \frac{\log t - \log t_1}{\log(C_S . C_P)_1 - \log(C_S . C_P)}.$$

Der Versuch ergab, dafs die Werthe von z nur wenig von einander abweichen; sie betrugen zufolge einer Versuchsreihe $z = 1{,}256$, und einer anderen $z = 1{,}255$, während die „Constante“ $k_1 = t . (C_S . C_P)^z$ natürlich mit dem angewendeten Molekularverhältnifs von SO_2 zu HJO_4 wechselte. Der Werth des Exponenten y dagegen in der Formel $t = k/C_J^y$, ($t =$ der Reac-

[1]) JB. f. 1886, 29. — [2]) Vgl. daselbst.

tionsdauer)[1], welcher sich darstellte: $y = \frac{log\,t - log\,t_1}{log\,C_{P_1} - log\,C_P}$, ergab sich als nicht constant, sondern nahm um so mehr ab, je gröfsere Mengen Ueberjodsäure bei den Beobachtungen verwendet wurden; eine Thatsache, die in dem oben erwähnten Verhalten der Ueberjodsäure gegen Jodwasserstoff, resp. gegen Jod, begründet ist, welches letztere durch jene (namentlich bei stärkerer Concentration derselben) zu Jodsäure oxydirt wird. Naturgemäfs wird deshalb der Exponent y allmählich kleiner. Nach Anleitung der Landolt'schen Bestimmung berechnete Er auch den Exponenten y für C_P^y aus dem obigen Werthe für $z = 1{,}256$ und dem von Landolt[2]) gefundenen für x ($= 0{,}904$), wobei sich ergab: $y = 2 . 1{,}256 - 0{,}904 = 1{,}608$. Die Constante K endlich in der Gleichung[2]) $t = K/(C_S^x . C_P^y)$ wurde aus den Beobachtungen über den Einflufs wechselnder Gesammtconcentration bei constantem Verhältnifs zwischen SO_2 und HJO_4 ($4SO_2 : HJO_4$) ermittelt und ergab sich zu $K = 508{,}19$. Es lautet daher nunmehr die Gleichung für t:

$$t = \frac{508{,}19}{C_S^{0{,}904} . C_P^{1{,}608}} \text{ Secunden.}$$

L. T. Reicher[3]) hat gegenüber Urech[4]), nach welchem bei dem von Jenem[5]) studirten *Verseifungsprocefs* zwischen *Ester* und Alkali der Ueberschufs des einen Körpers anders wirken könnte als ein äquivalenter Theil des anderen, mit Hülfe eines neuen *Apparats* Seine diesbezüglichen Versuche wieder aufgenommen. Der völlig aus Glas angefertigte Apparat besteht im Wesentlichen aus zwei U-förmig mit einander verbundenen Gefäfsen, in die zunächst die Base bis zu einer bestimmten Marke kam (unter Quecksilberverschlufs), auf welche nunmehr der Ester mit der Vorsicht geschichtet wurde, gleichfalls in bestimmter Menge, dafs die Flüssigkeiten sich nicht berührten. Sodann ward der Apparat verschlossen und mit dem Quecksilber

[1]) JB. f. 1886, 26 f. — [2]) Daselbst 29. — [3]) Ann. Chem. 238, 276. — [4]) In der JB. f. 1885, 14 f. besprochenen Abhandlung. — [5]) JB. f. 1885, 1312.

tüchtig geschüttelt, wonach er 24 Stunden hindurch sich selbst überlassen blieb. Hiernach bestimmte Er den Titer, und zwar sowohl 1) bei Natron- und 2) bei Ester-Ueberschufs, derart, dafs Er eine bestimmte überschüssige Menge Schwefelsäure zuliefs und diese zurückmafs. Es zeigte sich, dafs ein Ueberschufs an Ester wie Base völlig gleichmäfsig auf die *Geschwindigkeit* der Verseifung einwirkte, wenn sie in äquivalenten Mengen vorhanden waren, so dafs die Geschwindigkeitsconstante k die gleiche blieb und mithin die Ansicht Urech's unhaltbar erscheint.

In einer weiteren Fortsetzung Seiner [1]) Studien zur *chemischen Dynamik* hat W. Ostwald [2]) die Verseifung des *Essigsäure-Aethyläthers* mit Kali und Natron [3]), sodann auch mit Lithion und Thalliumhydroxyd studirt. Die Lösungen der Basen und des Essigäthers waren je $^1/_{20}$ normal; sie wurden im Thermostaten auf 25° vorgewärmt, sodann rasch vermischt und mit $^1/_{40}$-normaler Schwefelsäure titrirt. Der Vorgang läfst sich durch die Gleichung $dx/dt = C(a - x)(b - x)$ repräsentiren, in welcher x die zur Zeit t (in Minuten) umgesetzte Menge des Esters, a und b die ursprünglichen Mengen des letzteren wie der Basis vorstellen. Beide, Ester und Base, waren stets äquivalent, so dafs $a = b$ zu setzen ist. Wird die Gleichung unter der Bedingung, dafs x und t gleichzeitig 0 sind, integrirt, so erhält man $x/(a - x) = aCt$ oder $C = x/(a - x) . 1/at$. Dafs die Beobachtungen mit der Rechnung ziemlich gut in Uebereinstimmung stehen, ist nur dadurch möglich, dafs die Umwandlungsproducte der Körper (essigsaure Salze) keinen Einflufs auf den Verlauf des Processes ausüben. Dies wurde besonders constatirt derart, dafs Natronlösung, welche zur Verseifung diente, mit dem vierfachen Aequivalent Natriumacetat versetzt wurde. Während ohne Zusatz dieses Salzes als Mittel für die Constante $C . 10000$ innerhalb der Temperaturen 0 und 20° der Werth $\pm$ 162 gefunden wurde, so erhielt Er mit dem angegebenen Zusatz einen solchen von + 152, welcher, auf die äquivalente Menge Natriumacetat be-

---

[1]) JB. f. 1885, 11. — [2]) J. pr. Chem. [2] 35, 112. — [3]) Vgl. R. B. Warder, JB. f. 1881, 656.

rechnet, einen Unterschied von $1^1/_2$ Proc. in den Werthen ausmachen würde, also dieser innerhalb der Versuchsfehler fallen. Gefunden wurden ferner für die Constante C. 10000 folgende Werthe mit folgenden Basen: Kali (zwischen 2 und 16 Minuten) $\pm$ 161, Lithion (zwischen 2 und 20 Minuten) $\pm$ 165, Thalliumhydroxyd (zwischen 2 und 30 Minuten) $\pm$ 158. Ganz erheblich andere Zahlen zeigten sich jedoch für C, wenn der Essigäther nicht mit Metallbasen, sondern mit *Ammoniak* und *Aminen* verseift wurde; in diesem Falle blieb C keine Constante mehr, sondern nahm mit zunehmendem Zeitintervall erheblich ab, namentlich bei der Reaction mit Ammoniak, und zwar zeigte es sich, dafs der Grund hierfür wesentlich in dem Einflusse des Reactionsproducts zu suchen war. So wurde constatirt, dafs, während nach Verlauf von 60 Minuten (mit Ammoniak) die Constante $\pm$ 1,7 betrug, sie nach 240 Minuten schon auf 1,01, nach 1470 Minuten auf 0,501 gesunken war; wurde indefs das Ammoniak vorher mit der äquivalenten Menge Ammoniumacetat versetzt, so ergab sich C leidlich constant (= 0,138 bis 0,119 zwischen 994 und 15404 Minuten), obschon es sich zeigte, dafs C dabei auf weniger als $^1/_{10}$ des ursprünglichen Werthes sank. Befriedigender als beim Ammoniak ergaben sich die Messungen an den stärkeren Aminbasen, obschon auch hier die Werthe von C allmählich sanken (z. B. bei Aethylamin von 16,1 auf 7,9 zwischen 8 und 200 Minuten). Um daher vergleichbare Zahlen zu erhalten, berechnete Er Extrapolationswerthe für C_0; derart ergab sich für: *Methylamin* $C_0 = 19$; *Aethylamin* $C_0 = 19$; *Propylamin* $C_0 = 18{,}6$; *Isobutylamin* $C_0 = 14{,}4$; *Amylamin* $C_0 = 18{,}5$; *Allylamin* $C_0 = 4{,}0$; *Dimethylamin* $C_0 = 22$; *Diäthylamin* $C_0 = 26$; *Trimethylamin* $C_0 = 7{,}3$; *Triäthylamin* $C_0 = 22$; *Piperidin* $C_0 = 27$. Bei *Tetraäthylammoniumhydroxyd* dagegen ergab sich C wieder leidlich constant; es wurde im Mittel zwischen 2 und 15 Minuten hierfür der Werth 131 gefunden. — Endlich zeigte es sich, dafs die obigen Constanten (mit Ausnahme von Natron und Lithion, die gegenüber Kali ein merklich abweichendes Leitungsvermögen zeigen) der *elektrischen Leitfähigkeit* proportional gesetzt werden können, wie folgende Tabelle

lehrt, in welcher der Uebersichtlichkeit halber die beiden Werthe für Kali gleich gesetzt wurden:

	dynamisch	elektrisch
Kali	161	161
Natron	162	149
Lithion	165	142
Thalliumhydroxyd	158	156
Ammoniak	3,0	4,8
Methylamin	19	20,2
Aethylamin	19	20,5
Propylamin	18,6	18,4
Isobutylamin	14,4	15,2
Amylamin	18,5	18,6
Allylamin	4,0	6,9
Dimethylamin	22	23,5
Diäthylamin	26	28,3
Trimethylamin	7,3	9,7
Triäthylamin	22	20,2
Piperidin	27	27
Tetraäthylammoniumhydroxyd	131	128

Was die Abweichung der elektrischen Leitfähigkeit beim Natron gegenüber seiner mit Kali fast gleichen Reactionsgeschwindigkeit betrifft, so scheint für die Beziehung letzterer zur Leitungsfähigkeit nicht ihr absoluter Werth maſsgebend zu sein, sondern wahrscheinlich ihr Verhältniſs zu dem maximalen Endwerth bei unbegrenzter Verdünnung. Das Gleiche gilt für Lithion.

In einem kleinen Aufsatze über die *Theorie des chemischen Gleichgewichts* kommt F. Wald[1]), ausgehend von der einfachen Gleichgewichtsbedingung (Horstmann) $dS/dx = 0$[2]), zu dem Satze, daſs die freie *Energie* bei der Verdrängung einer *einbasischen Säure* durch eine andere unabhängig ist von der Natur der Base (natürlich bei Vorhandensein äquivalenter Mengen). Es ergiebt sich nämlich für die Wechselzersetzung äquivalenter Mengen zweier Salze der Ausdruck: $F + 2RT \log nat (1 - \xi) - 2RT \log nat \xi = 0$ oder $F = RT \log nat [\xi/(1 - \xi)]^2$, in

1) Zeitschr. phys. Chem. 1, 299. — 2) Siehe auch le Chatellier, JB. f. 1885, 17 f.

welchem F die freie Energie der Reaction in dem Momente bedeutet, wo die reagirenden Körper sämmtlich in äquivalenten Mengen vorhanden sind. $[\xi/(1 - \xi)]^2$ = dem Verhältnifs der Quadrate der Theilungscoëfficienten ist aber gleich dem Verhältnifs der Geschwindigkeitscoëfficienten: C/C_1 und dieses ist gleich demjenigen der molekularen Leitfähigkeiten $= m/m_1$ [1]). Daher ist $F = RT \log nat\, m/m_1$, welches nichts Anderes als das oben Angegebene besagt.

H. le Chatellier[2]) behandelte in einem sehr lesenswerthen Aufsatze von Neuem[3]) die Gesetze des *chemischen Gleichgewichtes*, aus welchem ein Auszug nicht wohl zulässig ist.

Derselbe[4]) erörterte den Zusammenhang des Princips des *Arbeitsmaximums*[5]) mit den Gesetzen des *chemischen Gleichgewichtes* (s. oben). Da jenes ein chemisches System nach demjenigen Zustand zu führen trachtet, in welchem die gröfste Menge *Wärme* entwickelt wird, so scheinen die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes damit im Widerspruch zu stehen. Für letzteres bestehen nun die Dissociationsgleichungen $\log p + k.L/T = \log p_0 + k L/T_0$ (I) und $\log p' + k.L'/T' = \log p_0 + k.L'/T'_0$ (II), in welchen p resp. p' die Dissociationstensionen, L und L' die latenten Reactionswärmen, T die absolute Temperatur, sowie T_0 und T_0' diejenigen absoluten Temperaturen bezeichnen, für welche die Dissociationstensionen der zwei Verbindungen den gleichen Werth von p_0 besitzen. Das Verhältnifs von $p : p'$ stellt sich in Folge dessen dar: $p/p' + k.(L - L')/T = k(L/T_0 - L'/T'_0)$; damit nun das Zeichen und die Gröfse von p/p' ausschliefslich bestimmt werde durch die Reactionswärme $L - L'$, mufs die Constante k der rechten Seite der letzten Gleichung Null werden, d. h. $L/T_0 = L'/T'_0$; welches bedeutet, dafs in den einfachen *Dissociations*vorgängen der Quotient aus der latenten *Zersetzungswärme* durch die absolute Dissociationstemperatur (unter Atmosphärendruck), gemessen bei der gleichen Temperatur und bezogen auf die Verflüchtigung eines Molekulargewichtes der gasförmigen

[1]) Ostwald, JB. f. 1884; 264 f. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 565. — [3]) JB. f. 1885, 17 f.; f. 1886, 21 ff. — [4]) Compt. rend. 104, 356. — [5]) Berthelot, JB. f. 1875, 93.

Stoffe, eine constante Gröfse darstellt. Aus Gleichung (I) berechnete Er sodann die Richtigkeit dieser Voraussetzung und fand den Quotienten L/T wirklich constant gleich 0,023 im Mittel (zwischen 0,023 und 0,026) und zwar gleich dem correspondirenden Quotienten aus den latenten Verdampfungswärmen [1]). Diese Gesetzmäfsigkeit ist natürlich nur für Vorgänge gültig, welche bei einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Dampftension geben. Sie schliefst also sämmtliche Reactionen aus, bei welchen die gemischten Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen in ihrem Mischungsverhältnifs sich ändern: Chlorhydrat, Kaliumhydrür, geschmolzenes Kupferoxyd, Gaslösungen, Flüssigkeitsgemische u. s. w.

Die früher kurz besprochenen Abhandlungen von H. W. Bakhuis-Roozeboom [2]) sind, mit Zusätzen und Erweiterungen reichlich versehen, sehr ausführlich unter dem Titel: Verschiedene Formen des heterogenen *chemischen Gleichgewichts* [3]) erschienen. An dieser Stelle kann auf die darin enthaltenen theoretischen und mathematischen Entwickelungen nicht näher eingegangen, sondern nur schematisch über den Inhalt referirt werden. Er unterscheidet zwischen 1) einem vollkommen *heterogenen* Gleichgewichtszustande, in welchem bei constanter Temperatur Druck und Zusammensetzung von flüssigen und gasförmigen Medien constant und unabhängig vom Volum bleiben; sowie 2) einem unvollständigen heterogenen Gleichgewichtszustande, in welchem das System zwar von der Temperatur (welche constant bleibt), aber nicht unabhängig ist vom Druck resp. Volum; letzteres würde dann die Ursache der Veränderungen bilden. Unter die erste Form des Gleichgewichtszustandes bringt Er die *Absorptionserscheinungen* von *Gasen* durch *feste Körper* resp. die Zersetzungen (*Dissociation*) der letzteren (kohlensaures Ammon, Phosphorpentachlorid, Quecksilberoxyd), bei welchen Gase auftreten. Die zweite Form umfafst die Erscheinungen der *Auflösung* nicht flüchtiger Körper, oder auch von Gasen in einer *Flüssigkeit*, resp. diejenigen der Zersetzungen dissociirbarer Flüssig-

---

[1]) Pictet, in der JB. f. 1876, 63 besprochenen Abhandlung. — [2]) JB. f. 1886, 170 f. — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 6, 262 bis 303.

keiten unter Gasabscheidung ($C_5H_{10}.HBr$ u. s. w.), sowie endlich auch Verbindungen (oder Auflösungen), die aus einem gasförmigen, einem flüssigen und festen Gemengtheil bestehen (Dicarbonate, die bei der Dissociation in Wasser, Kohlensäure und feste Base übergehen u. s. w.). — Aufser den zwei obigen heterogenen Zuständen des Gleichgewichts kann man noch einen dritten Zustand annehmen, unter welchen *Schmelzprocesse* resp. *Uebergangsphasen* zu subsummiren sind. Nur im Augenblicke des Uebergangs besteht dann Gleichgewicht, also für eine bestimmte Temperatur und einen bestimmten Druck. Von den erörterten unterscheidet sich also dieser Zustand nur durch die Abwesenheit eines gasförmigen Mediums. Man könnte also hier wieder zwischen einer vollkommenen und unvollkommenen Heterogenität im obigen Sinne eintheilen.

Die in der vorigen Abhandlung erwähnten *Uebergangsphasen* eines festen Zustandes in einen flüssigen hat Derselbe[1]) zum Gegenstande einer eingehenderen Betrachtung gemacht, in welcher des Breiteren dreifache (feste, flüssige, und gasförmige Phase) und mehrfache Punkte des Uebergangs aus dem homogenen in den heterogenen *Gleichgewichtszustand* erörtert werden[2]). Ausführlich darüber zu referiren ist hier nicht der Ort.

Vom obigen Gesichtspunkte aus hat Derselbe[3]) ferner die *Löslichkeit* von *Doppelsalzen* am *Astrakanit* erläutert. Er fand, dafs bei der Temperatur 22° folgende Verbindungen neben einander existiren: 1) $Na_2SO_4.10H_2O$, 2) $MgSO_4.7H_2O$, 3) Astrakanit [$= Na_2Mg(SO_4)_2.4H_2O$], 4) eine Lösung, welche aus 4.6 $MgSO_4$ und 2,9 Na_2SO_4 in 100 H_2O besteht (s. d. Tabelle), sowie 5) Wasserdampf; demzufolge fünf Phasen, gebildet durch drei Verbindungen, oder, wie Er sich aufserdem ausdrückt, fünffache Punkte des Uebergangs. Als allgemeines Resultat für die Doppelsalze constatirte Er überhaupt solche fünffache Punkte des Uebergangs, sowie ferner, dafs der fünffache Punkt nur eine (obere) Temperaturgrenze sei für die Existenz derjenigen Doppel-

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 6, 304 bis 332. — [2]) Vgl. auch JB. f. 1886, 171. — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 6, 333 bis 355.

salze, welche (im Gegensatz zu dem Astrakanit) mehr Moleküle Wasser enthalten als ihre einzelnen Componenten, und deren Zersetzung in diese wie ihre Auflösung von einer Contraction begleitet ist. Ist diesen letzteren beiden Bedingungen nicht gleichmäſsig genügt, so kann das Doppelsalz oberhalb und unterhalb dieser Grenze existiren, sowohl in Gegenwart von Wasserdampf als auch in Auflösung. Ueber die *Löslichkeit* des Astrakanits veröffentlichte Er folgende Tabelle, in welcher nicht nur dieser allein, sondern auch ein Gemenge von demselben, einerseits mit Natriumsulfat, andererseits mit Magnesiumsulfat, geprüft wurde, und zwar derart, daſs Er eine groſse Menge des Salzes oder des Salzgemisches mit möglichst wenig Wasser bei der angegebenen Temperatur etwa drei Stunden hindurch zusammenbrachte und später auskrystallisiren lieſs, so daſs nur eine geringe Menge Lösung über den ausgeschiedenen Krystallen stand.

Mol. Salz in Lösung auf 100 Mol. Wasser.

Temperatur	Astrakanit		Astrakanit mit Natriumsulfat		Astrakanit mit Magnesiumsulfat	
	Na_2SO_4	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$MgSO_4$
18,5°	—	—	—	—	3,41	4,27
22°	2,95	4,70	2,95	4,70	2,85	4,63
24,5°	{3,44 3,46	{3,70 3,66	3,45	3,62	{2,75 2,62	{4,71 4,81
30°	{3,60 3,59	{3,60 3,59	4,58	2,91	2,30	5,31
35°	{3,69 3,74	{3,69 3,74	4,30	2,76	{1,75 1,71	{5,89 5,87
47°	3,60	3,60	—	—	—	—

Hiernach befindet sich unterhalb 25° ein Gemisch von Astrakanit und Natriumsulfat in Lösung, während oberhalb dieser Temperatur sich im Gegentheil die Bestandtheile des Doppelsalzes gleichmäſsig lösen, mithin dieses allein in der Auflösung angenommen werden kann. Bei 22° existiren, wie oben schon

erwähnt, drei Salze in Lösung, da hierbei die Löslichkeit für die Verbindung sowohl als die Salzbestandtheile gleich ist.

Es giebt also 1) zwei Grenzzusammensetzungen für eine Auflösung, welche mit einem Doppelsalz im Gleichgewicht existiren kann, und die man erhält, wenn man die Flüssigkeit mit dem Doppelsalz sowie mit jedem seiner Bestandtheile in Berührung bringt; ferner giebt es 2) eine Grenztemperatur, oberhalb oder unterhalb welcher das Doppelsalz durch das Lösungsmittel zum Theil oder nicht zersetzt wird. Zu den nicht zersetzbaren Salzen gehört beispielsweise der Alaun, zu den zersetzbaren der Astrakanit. Um aber hierüber zu entscheiden, ist es nöthig, das Doppelsalz mit einem seiner Bestandtheile in Auflösung zu bringen und bei verschiedenen Temperaturen, obigen Versuchen gemäſs, die Krystallisationen anzustellen.

Sarrau und Vieille[1]) besprachen das *chemische Gleichgewicht* zwischen *Kohlensäure* und *Wasserdampf*, resp. *Wasserstoff*, *Kohlenoxyd*, *Stickstoff* und *Methan* bei der Explosion organischer *Explosivstoffe*. Wesentlich kommen hierbei zwei Reactionen in Betracht, welche beide darauf hinausgehen, die Menge der Kohlensäure zu vermehren und diejenige des Kohlenoxyds zu vermindern, nämlich: 1) $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ und 2) $2CO + 2H_2 = CO_2 + CH_4$; bei letzterer wird also Methan gebildet. Die oben genannten Zersetzungsproducte, sowie die erstere Reaction wurden früher[2]) schon von Ihnen gefunden resp. studirt; folgende Tabelle enthält die Gleichungen für die Explosion von *Schieſsbaumwolle* mit annähernder Schätzung der Bildung von Methan.

Dichte der Gase g (?)	$2C_{24}H_{29}N_{11}O_{17}$ (Schieſsbaumwolle) =	Bild von CH_4 in Vol.
0,010	$33CO + 15CO_2 + 8H_2 + 22N + 21H_2O$	0
0,023	$30CO + 18CO_2 + 11H_2 + 22N + 18H_2O$	0
0,200	$27CO + 21CO_2 + 14H_2 + 22N + 15H_2O$	0,006
0,300	$26CO + 22CO_2 + 15H_2 + 22N + 14H_2O$	0,016

[1]) Compt. rend. 105, 1222. — [2]) JB. f. 1881, 542 und 1130; siehe auch die JB. f. 1885, 116 citirte Abhandlung.

Die Temperatur des Endzustandes des Gleichgewichts ist 3000° ungefähr und die Drucke variiren zwischen 100 und 4000 atm. Man erkennt, dafs die Bildung des Methans beginnt bei der Realisirung der beiden letzteren Gleichungen, mit welcher letzteren also die obige Gleichung 2) in Kraft tritt. Je mehr Sauerstoff die zur Explosion kommenden Stoffe enthalten, je mehr nimmt die Bildung des Methans zu, wie folgende Tabelle der Umsetzungsproducte für die Explosion von *Pikrinsäure* lehrt; es wird also die Gleichung 2) nur wichtig bei Gegenwart von wenig Sauerstoff.

Dichte der Gase g (?)	$16\,C_6H_2(NO_2)_3O$ (Pikrinsäure) =
0,10	$11\,CO_2 + 84\,CO + 48\,N + CH_4 + 16\,H_2 + 6\,H_2O$
0,30	$20\,CO_2 + 69\,CO + 48\,N + 7\,CH_4 + 7\,H_2 + 3\,H_2O$
0,50	$25\,CO_2 + 61\,CO + 48\,N + 9\tfrac{1}{2}\,CH_4 + 4\,H_2 + H_2O + \tfrac{1}{2}\,C$

Diese Umsetzungen vollziehen sich unter einem Druck von 1000 bis 7500 atm.; die Reactionen, wovon die Abnahme der Menge des Kohlenoxyds abhängt, sind exothermisch. Die erstere entbindet ungefähr 5 cal. pro Aequivalent Kohlenoxyd zur Umwandlung in Kohlensäure (Wasser als Gas betrachtet); die zweite reducirt das entbundene Gasvolum auf die Hälfte. Die hierdurch auftretende Wärmemenge ist beträchtlich; sie erreicht 30,5 cal. pro Aequivalent entstandener Kohlensäure.

In einem Aufsatze von Th. Thomsen[1]) über *Gleichgewichtsverhältnisse* in *wässerigen Lösungen* führte Dieser aus, dafs das *specifische Drehungsvermögen* von *weinsaurem Natrium* bei einem bestimmten Zusatz von Natron zu Weinsäure verändert werde, welcher letztere aber durchaus nicht völlig mit den Molekularverhältnissen (für ein neutrales resp. saures Salz) zusammenfalle. Es ergab sich nämlich, dafs das molekulare Drehungs-

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 35, 145.

vermögen $(m)_D$ für Lösungen mit 12 Proc. Weinsäure nach Zugabe von 2,02 Mol. NaOH resp. 58,32° (bei 10°), 59,01° (bei 20°) und 59,38° (bei 30°) betrug, während dasselbe mit 1,8 NaOH zu 55,30° (bei 10°), 55,92° (bei 20°) und 56,46° (bei 30°), mit 2,20 NaOH resp. 57,37°, 58,30° und 58,81° sich herausstellte. Mit genau 2 NaOH versetzte Lösung (also neutrales Salz) ergab die Drehung resp. 58,26°, 58,74° und 59,25°. Die Einwirkung von Natron auf das normale Salz, wodurch also eine Verminderung seines Drehungsvermögens herbeigeführt wird, ist im Uebrigen abhängig von der *Concentration* seiner Lösung, wie folgende Tabelle lehrt, während sich zugleich zeigte, daſs die Werthe für $(m)_D$ mit der Temperatur, obschon nur wenig, wachsen.

Weinsäure + n NaOH; $(m)_D$ bei 20°.

	$n = 2$	3	4	5
$p = 18$	57,58°	49,14°	35,56°	18,57°
12	58,95	54,63	49,26	41,34
6	59,94	58,90	58,09	54,88
2	60,60	59,67	59,83	59,70

n = der Anzahl der Moleküle. p = den Procenten Weinsäure.

Hiernach wird also mit steigender Concentration der Weinsäurelösung das Drehungsvermögen des Salzes ganz erheblich vermindert, so daſs auf die verdünnte Lösung die Natronlauge selbst in erheblichem Ueberschuſs fast gar keine Einwirkung zeigt. Diese Einwirkung der Lauge auf concentrirte Lösungen kann sogar so weit gehen, daſs die rechtsdrehenden dadurch linksdrehend werden, und es gelang, bei der Temperatur von 10°, Lösungen, die 4 bis 6 Proc. Weinsäure enthielten, mit einem groſsen Ueberschuſs von Natron sämmtlich linksdrehend zu machen. Bei Anwendung von 20 Mol. NaOH resultirte eine Lösung mit der Molekularrotation $(m)_D = -20{,}23°$, von 29,4 Mol. mit $(m)_D = -31{,}06°$, von 33,2 Mol. mit $(m)_D = -36{,}61°$ und von 38,9 Mol. mit $(m)_D = -38{,}16°$. Bei höherer Temperatur

(20 und 30°) verminderte sich die Rotation (für 20° $(m)_D = -18,76°$ bis $-35,10°$ mit der steigenden Anzahl von Molekülen NaOH; für 30° $(m)_D = -16,93°$ bis $-33,30°$). Der zu höchst gefundene Werth $[(m)_D = -38,16°]$ ist sogar beträchtlich gröfser als der (natürlich positive) der rechtsdrehenden Weinsäure. — Die *Umkehrung der Rotationsrichtung* mittelst Natron gelang ganz analog bei der *Aepfelsäure*, welche mithin durch die Lauge rechtsdrehend werden kann. Das *äpfelsaure Natrium*, das Er durch Zersetzen (Verdampfen) des sauren äpfelsauren Ammons mit Natronlauge erhielt, fand Er (wenn es aus syrupöser Lösung nach einigen Monaten sich abgesetzt hatte) der Formel $Na_2C_4H_4O_5 . 4H_2O$ entsprechend zusammengesetzt, welches Salz im Exsiccator schon das Krystallwasser theilweise verliert. Dieses Salz war rechtsdrehend in concentrirter (48- bis 59procentiger), linksdrehend in verdünnter (15- bis 43procentiger) Lösung. In folgender Tabelle sind die von Ihm gefundenen Werthe mit denjenigen von Schneider [1]) zusammengestellt, welcher für das Drehungsvermögen des Natriummalats bei 20° folgende Formel aufstellte: $(\alpha)_D = 15,202 - 0,3322\,q + 0,0008184\,q^2$.

P	$q = 100 - P$	$(\alpha)_D$ Schneider	$(\alpha)_D$ Thomsen	Differenz
59,20	40,80	+ 3,01°	+ 3,82°	— 0,81°
57,43	42,57	2,54	3,35	0,81
53,31	46,69	1,47	2,37	0,90
47,75	52,25	0,07	0,68	0,61
42,90	57,10	— 1,10	— 0,78	0,32
36,69	63,31	2,55	2,54	0,01
33,90	66,10	3,18	3,26	+ 0,08
29,93	70,07	4,06	4,24	0,18
25,85	74,15	4,93	5,16	0,23
20,00	80,00	6,14	6,20	0,06
15,00	85,00	7,13	6,94	0,19

[1]) JB. f. 1880, 216 f.

In der Tabelle bedeutet q die Wassermenge und P den Procentgehalt an neutralem wasserfreiem Salz, so dafs also $q = 100 - P$ wird; man erkennt leicht, dafs die Abweichungen von den Daten der beiden Forscher für concentrirte Lösungen ziemlich grofs, für verdünnte gering sind. Folgende tabellarisch zusammengestellten Zahlen zeigen ferner den Einflufs des Ueberschusses an Alkali (3 bis 5 Mol. NaOH) (sowie der Concentration) gegenüber den mit normalen Mengen an letzterem versetzten, linksdrehenden Lösungen (p = dem Procentgehalt der Säurelösung).

Aepfelsäure + n NaOH; $(m)_D$ bei 20°.

	$n = 2$	$= 3$	$= 5$
$p = 21{,}77$	$-7{,}96°$	$+0{,}66$	—
20,50	8,61	—	$+19{,}12$
14,48	11,24	$-7{,}21$	—
14,09	11,38	—	$+3{,}54$
8,23	—	$-11{,}68$	—
7,06	—	—	$-9{,}06$

Bei *Chinasäure*, resp. ihrem neutralen Natriumsalze, welche linksdrehend sind, bewirkt ein Ueberschufs von Natronlauge eine Vergröfserung der Linksdrehung. Die Lösung des neutralen Salzes gab für 11 bis 38,5 Proc. Gehalt fast die gleiche Molekularrotation [$(m)_D = 86{,}84$ bis $87{,}19°$], während, wie für Wein- und Aepfelsäure, auch hier der Einflufs des Natrons mit der Concentration, allerdings nicht erheblich, wuchs [$(m)_D = -89{,}59°$ für 5,56-, $-91{,}89°$ für 8,37- und $-93{,}39°$ für 11,18procentige, mit 5 NaOH versetzte Lösungen]. *Camphersäure* endlich, welche als neutrales Natronsalz ein positives Drehungsvermögen zeigt [$(m)_D$ für 9procentige Lösungen $= 41{,}66°$], steigert dieses ein wenig durch überschüssiges Natron [$(m)_D = 42{,}33°$ in 8procentiger, mit 4 NaOH versetzter Säurelösung]. — Aehnliche Eigenschaften wie die Natronsalze obiger Säuren zeigen auch ihre sonstigen Alkali-

salze, namentlich sofern die concentrirteren mit den verdünnteren Lösungen verglichen werden. Es scheint somit, als ob durch Einwirkung stärkerer Basen auf die *Salze*, resp. *Lösungen* organischer *Säuren*, diese in Wahrheit chemisch verändert werden könnten.

A. Bazarow[1]) gab, veranlafst durch einige Speculationen in der Tabelle des *periodischen Systems* der *Elemente*, folgende Regel an: die Zunahme des *Atomgewichts* der Elemente geht mit abwechselnder Intensität vor sich, wobei die kleineren Zunahmecoëfficienten mit den gröfseren abwechseln, derart, dafs sowohl die kleinen als auch die grofsen Coëfficienten beständig abnehmen. Und ferner: in der Reihe der analogen Elemente der verschiedenen Perioden (Verticalspalten des periodischen Systems) nimmt das Verhältnifs zwischen den Atomgewichten einer gegebenen Reihe mit der Zunahme des Atomgewichts beständig ab. Allgemein läfst sich somit der Schlufs ziehen, dafs die Gröfse des Atomgewichts eines jeden Elements durch die Atomgewichte seiner Nachbarn sowohl in den horizontalen als verticalen Reihen des periodischen Systems bestimmt wird. Anschliefsend an diese Regeln giebt sodann Bazarow die Ausnahmen derselben an, nach welchen mehrere Elemente, die solche zeigen, wahrscheinlich ein anderes als das bis dahin bestimmte Atomgewicht besitzen dürften.

G. H. Bailey[2]) empfahl zur *Atomgewichtsbestimmung* mittelst der normalen *Sulfate* Seinen[3]) *Apparat*, welcher gestattet, das betreffende Salz während einer bestimmten und allmählich um eine Periode von 5° ansteigenden Temperatur (von 350° bis etwa 400°) constant zu erhitzen, ohne dafs einerseits Dissociation, andererseits unvollständiges Austrocknen zu befürchten ist. Derselbe besteht im Wesentlichen aus einem horizontal gelegten Rohr, das ein Luftthermometer sowie ein Röhrchen enthält, in welches die Substanz auf einem Platinschiffchen kommt. Letzteres Rohr kann noch mit einem Aspirator zur Ueberführung trockener

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1887, 190. — [2]) Chem. Soc. J. 51, 676. — [3]) JB. f. 1886: analytische Chemie.

Luft verbunden werden. *Schwefelsaures Wismuth* zeigte nach im Ganzen 19stündigem Erhitzen von 345° bis schliefslich 405° völlig normale Zusammensetzung = $Bi_2(SO_4)_3$; es war zuvörderst aus concentrirter Schwefelsäure krystallisirt erhalten. Bei 418° wurde jedoch Dissociation bemerkt. Bei dem Versuch, dieses Sulfat durch Erhitzen über der directen Flamme quantitativ in *Oxyd* zu verwandeln, zeigte es sich, dafs letzteres selbst sich merklich verflüchtigte. *Schwefelsaures Zink* gab nicht minder befriedigende Resultate beim Erhitzen innerhalb der Temperatur 359 bis 410°, im Ganzen während 22 Stunden. Bei 427° wurde Dissociation bemerkt. *Schwefelsaures Magnesium* liefs sich bis 450° ohne merkliche Aenderung erhitzen. Lediglich für *schwefelsaures Didym* zeigte sich die Methode nicht zuverlässig, selbst wenn die Temperatur nur bis 360° stieg.

T. E. Thorpe [1]) hat eine neue [2]) *Atomgewichtsbestimmung* von *Silicium* ausgeführt und zwar mittelst Umwandlung von *Siliciumtetrabromid* in Kieselsäure durch Wasser. Das Tetrabromid wurde dazu derart bereitet, dafs Bromdämpfe über ein stark erhitztes Gemisch von Kieselsäure und feiner Weidenkohle strichen. Um möglichst innig zu mischen, knetete Er die letzteren Ingredienzien mit Oel zusammen, rollte sie zu Kugeln aus und erhitzte in einem geschlossenen Tiegel, wonach die Masse nunmehr locker aufgehäuft in eine Porcellanröhre innerhalb eines Ofens kam. Das Einwirkungsproduct wird, wie üblich, durch Destillation und Schütteln mit Quecksilber gereinigt, danach aber noch einige Wochen über Kupferschnitzel gestellt und von Neuem in einer Atmosphäre von trockenem Stickgas rectificirt. Hiernach stellte es eine völlig farblose Flüssigkeit vor vom Siedepunkte 153°. Zur Atomgewichtsbestimmung dienten im Uebrigen die früher [3]) angegebenen Apparate; das Wasser zur Zersetzung (in einer verschlossenen Flasche) betrug das Zehnfache des Gewichts an Bromid. Nachher wurde die trübe Flüssigkeit decantirt, in einem tarirten Tiegel auf dem Wasserbade verdampft, zur Tara ein

---

[1]) Chem. Soc. J. 51, 576. — [2]) Dumas, JB. f. 1859, 5; Schiel, JB. f. 1861, 203. — [3]) Vergl. JB. f. 1885, 34 (Atomgewicht des Titans).

gleiches Volum Wasser unter den gleichen Bedingungen ebenfalls verdampft und der Rückstand, nach dem Trocknen im Luftbade bei 160°, nebst dem in der Flasche verbliebenen, sorgfältig gewaschenen und ebenso getrockneten, auf Hellrothgluth erhitzt, sowie endlich mit den nöthigen Vorsichtsmafsregeln gewogen. Die Correctionen für Reduction auf eine einheitliche Atmosphäre betrugen: für 1 g Siliciumbromid . . . 0,0003 g; für 1 g Siliciumdioxyd . . . 0,00042 g. Ausgehend von H = 1 fand Er auf die Art im Mittel aus neun Versuchen Si = 28,332, welche Zahl mit der gewöhnlich angenommenen ziemlich übereinstimmt.

Gegenüber den Ansichten von Nordenskiöld[1]), dafs die Atomgewichte der einzelnen *Yttriummetalle* fast gleich grofs seien (weshalb Er die gemischten Oxyde mit dem Namen *Gadoliniumoxyd* belegte), hat C. Rammelsberg[2]) von Neuem[3]) über die *Atomgewichte* dieser Metalle gearbeitet. Verwendet wurde krystallisirter *Gadolinit* von *Hitterö*, sowie amorpher von *Ytterby*; nach Abscheidung der Kieselsäure und der Oxydation des Eisens fällte Er die mit Ammoniak fast neutralisirte Flüssigkeit durch oxalsaures Ammon, zur Ausfällung von Cer und Yttrium; das sodann aus dem Filtrat durch Ammon gefällte Gemisch von Eisenoxyd und Beryllerde konnte mittelst kohlensaurem und essigsaurem Natron völlig getrennt werden, während Schmelzen mit Alkali nicht als Trennungsmittel dienen kann, da Wasser nur einen Theil der Beryllerde auszieht. Die Oxalate von Cer und Yttrium wurden sodann geglüht, die erhaltenen Oxyde in Schwefelsäure gelöst und nach annähernder Neutralisation durch Kali mit Kaliumsulfat behandelt, wodurch in bekannter Weise das Cer ausfällt, welches zur Reinigung nochmals in Oxalat, Oxyd, Sulfat und Kaliumsulfat-Doppelsalz zu verwandeln ist. Zur Atomgewichtsbestimmung diente das nach dem Auflösen in mit Salzsäure versetztem Wasser wiedergewonnene Oxalat, das durch Glühen in Oxyd übergeing, welches letztere mit Jodkalium und Chlorwasserstoffsäure auf seinen Sauerstoffgehalt geprüft

---

[1]) JB. f. 1886, 57 f. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1887, 549. — [3]) Siehe JB. f. 1876, 240.

wurde, ausgehend von der Formel $Ce O_2$ für das Ceroxyd [1]), resp. $R_2 O_3$ für die übrigen Oxyde der verwandten Metalle, indem das höhere Oxyd des Didyms ($Di_2 O_5$) [2]) nicht in Berücksichtigung kam. Das Atomgewicht des Yttriums resp. das seiner verwandten Metalle stellte Er fest durch Fällung als Oxalate (aus den Sulfaten), Glühen und Ueberführung der Oxyde in Sulfate. Auf die Art fand Er für die Yttriummetalle: 1) aus dem Gadolinit von Hitterö das Atomgewicht = 109 im Mittel; 2) aus dem von Ytterby = 100 im Mittel; also ein Resultat, welches von demjenigen Nordenskiöld's erheblich abweicht. Für beide *Gadolinite*, von denen derjenige von Hitterö das spec. Gewicht 4,448 und 4,490, der von Ytterby dasjenige 4,212 zeigt, fand Er die Zusammensetzung gleich, der empirischen Formel $\overset{II}{R}_5 R_2 Si_4 O_{19}$ (in welcher R die Cer- und Yttriummetalle bedeuten) gemäfs, resp. $5 R_2 Si O_4 . 2 R_2 Si_3 O_{12} . 3 (5 R_3 Si O_5 . 6 R Si O_5)$. Das Verhältnifs von Eisen zu Cer zu Yttrium ist: im Gadolinit von Hitterö = 1:1:8, in dem von Ytterby = 1:2:8; das von Eisen zu Beryllium: im Gadolinit von Hitterö = 1:2, in dem von Ytterby = 1:4.

G. Krüss und L. F. Nilson [3]) veröffentlichten eine Untersuchung über das Aequivalent und *Atomgewicht* des *Thoriums*, die namentlich angesichts der von Troost [4]) gefundenen abnormen Dampfdichte des Thoriumchlorids geboten erschien. Das zu den Versuchen dienende *Thoriumsulfat* wurde aus einem *Thorit* von Brevig bereitet, derart, dafs das Mineralpulver mit Wasser und Schwefelsäure im geringen Ueberschufs angerührt, die Masse eingetrocknet, danach fein pulverisirt durch Erhitzen vom Ueberschufs der Schwefelsäure befreit und nun vorsichtig in 6 bis 7 Thle. einer Mischung aus Eis und Wasser eingetragen wurde. Das Eiswasser dient zur Erhaltung des Thoriumsulfats im wasserfreien Zustande, da es durch Erwärmen hydratisch und zugleich schwer löslich wird. Der beim Eintragen erhaltene unlösliche Rückstand mufs daher von Neuem erhitzt und wiederum in Eiswasser gebracht werden, wonach von der Kieselsäure abzufiltriren

[1]) Vergl. JB. f. 1882, 21; f. 1884, 49 ff.; f. 1885, 32. — [2]) JB. f. 1882, 21. — [3]) Ber. 1887, 1665. — [4]) JB. f. 1885, 46.

und diese abzupressen ist. Die gemischten Lösungen des Sulfats werden mit Ammoniak beim Kochen gefällt, die abgeschiedenen Hydrate durch mehrfaches Decantiren von Alkalien und alkalischen Erden gereinigt, und danach durch Oxalsäure die Oxalate der seltenen Erden niedergeschlagen, welcher letztere Niederschlag mit kochendem Wasser auszuwaschen (bis in der oben stehenden Flüssigkeit kein Eisen mehr nachzuweisen ist), zu trocknen und zu glühen ist. Man erhält auf die Art noch eine ziemlich unreine Thorerde, welche auf Grund der schon erwähnten Thatsache gereinigt wird, dafs die wasserfreien, in Eiswasser leicht löslichen *Sulfate* der Thorerde beim Erwärmen der Lösung sich als *Hydrate*, $Th(SO_4)_2.8H_2O$ (resp. $+ 9H_2O$), abscheiden, während diejenigen des Ceritoxyds und der Yttererde in den Mutterlaugen verbleiben. Sie brachten deshalb ca. 1500 g rohes Sulfat in 6 Liter Eis und Eiswasser innerhalb einer Porcellanschale unter stetigem Rühren, liefsen nach einer halben Stunde, innerhalb welcher die Operation sich vollzogen hatte, die Flüssigkeit, in der nur wenig Ungelöstes suspendirt war, Zimmertemperatur annehmen und erhielten auf die Weise die gröfste Menge des Thoriums als Sulfat, $Th(SO_4)_2.8H_2O$, abgeschieden, von welchem die zu entfernende Mutterlauge sämmtliche Ceritoxyde und Yttererden in Auflösung enthielt. Diese wurde sodann abgegossen und verarbeitet, während das Thoriumsulfat, nach dem Entwässern durch vorsichtiges Erhitzen, der gesammten Behandlung von Neuem unterworfen wurde, und zwar so lange, bis die Mutterlaugen des ausfallenden Sulfats den Absorptionsstreifen *D* des Didyms bei 13 cm dicker Flüssigkeitsschicht kaum noch erkennen liefs. Das derart erhaltene Thoriumsulfat mufste zur Aequivalentgewichts-Bestimmung noch einmal aus Eiswasser u. s. w. abgeschieden, in diesem wieder gelöst, mit Ammoniak unter Kochen gefällt, das Oxyd in Salzsäure aufgenommen, abermals in gleicher Weise niedergeschlagen, die salzsaure Lösung des Oxyds mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat mit einer Lösung von sublimirter Oxalsäure gefällt, das Oxalat geglüht und endlich die erhaltene, nunmehr reine Erde durch Wasser und völlig reine Schwefelsäure ins hydratische *Sulfat*

übergeführt werden. Dieses, welches die oben erwähnte Zusammensetzung (+ $8 H_2O$) besafs, ergab als *Aequivalent* im Mittel Tho = 57,976 für H = 1, welche Zahl mit der früher[1]) erhaltenen (= 57,997 für H = 1, bezogen auf den luftleeren Raum), vom Thoriumsulfat des Thorits von Arendal abgeleiteten, so gut wie völlig übereinstimmt. — Was ferner die *Dampfdichte* des *Thoriumchlorids* betrifft[2]), so wiederholten Sie dieselbe, ausgehend von einem Chlorid, das durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf metallisches Thorium[3]) erhalten worden war. Die Temperatur mufs bei dem Procefs zur vollen Rothgluth gesteigert werden und überzeugten Sie Sich aus der Menge des entbundenen Wasserstoffs, dafs wirklich das Chlorid und nicht etwa ein Oxychlorid oder Thoriumchloroform (? *F*) gebildet worden war. Auf die Weise sublimirten geringe Mengen Ferrochlorid fort und konnte bei beginnender Weifsgluth das *Thoriumchlorid* in weifsen Nadeln sublimirt erhalten werden, die allerdings, aber nicht erheblich, hygroskopisch sind. Die mit diesem Präparat vorgenommenen *Dampfdichte*bestimmungen ergaben (in einem Erhitzungsgefäfs von Platin) bei 1057° die Zahl 12,424, bei 1102° 12,410 und erst bei 1400° 9,835 (berechnet für $ThCl_4$ $D = 12,928$), wonach also noch für ziemlich hohe Temperaturen die *Dichte* der Formel $ThCl_4$ entsprechend befunden wurde. Hiernach wäre das Resultat von Troost[4]) wahrscheinlich auf die Anwendung von unreinem Thorium zurückzuführen, vielleicht auch auf einen Sauerstoffgehalt der von Diesem benutzten Stickstoffatmosphäre (Verwandlung von $ThCl_4$ in ThO_2 bei Gluthhitze). Ist demzufolge hiernach das *Thorium* vierwerthig, so würde das *Atomgewicht* desselben zwischen dem Minimum 231,933 und dem Maximum 232,036 (H = 1) liegen, also im Mittel = 232 zu setzen sein. — Um das wirkliche Atomgewicht des Thoriums durch Reduction der scheinbaren Gewichte auf den luftleeren Raum feststellen zu können, wurde das *specifische Gewicht* des

[1]) JB. f. 1882, 353, in welcher das Thoriumäquivalent für O = 16 berechnet ist. — [2]) Troost, JB. f. 1885, 46. — [3]) Ueber den dazu dienenden Apparat vgl. JB. f. 1886, 60 (Chlorberyllium), über das reine Thorium JB. f. 1882, 353. — [4]) JB. f. 1885, 46.

wasserfreien *Thoriumsulfats* in Benzol nach der von Pettersson [1]) angegebenen Methode festgestellt. Dasselbe ergab sich zu 4,2252. Mit Zugrundelegung des specifischen Gewichts der reinen Thorerde (= 10,220) [2]) ergiebt sich das Verhältnifs des wirklichen Gewichts: $Th(SO_4)_2 : ThO_2 = 1,60548 : 1$, somit $Th : O = 14,52813 : 1$, somit $Th : H = 231,869 : 1$. Hiernach wäre das Atomgewicht des Thoriums für $H = 1$ und bezogen auf den luftleeren Raum: $Th = 231,84$, bei Annahme der Vierwerthigkeit des Elements.

Die Untersuchung von J. Waddell [3]) über das *Atomgewicht* von *Wolfram* ist auch in ein anderes Journal [4]) übergegangen.

H. C. Reynolds und W. Ramsay [5]) haben eine neue *Atom(Aequivalent-)gewichts*bestimmung von *Zink* im Vergleich zu Wasserstoff unternommen. Zur Reinigung des Metalls, welches von vornherein arsenfrei war, wurde es in reiner Schwefelsäure aufgelöst, das Sulfat mehrfach umkrystallisirt und die Lösung desselben in Wasser elektrolysirt. Das ausgeschiedene Metall erwies sich noch nicht als rein; es wurde deshalb in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, mit Ammoniak niedergeschlagen, das Präcipitat in diesem wieder gelöst und von Neuem daraus durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das so erhaltene weifse, von einer unteren, etwas bräunlichen Schicht getrennte Sulfid kam zum zweiten Male in gleicher Weise zur Verarbeitung (Auflösen in Chlorwasserstoffsäure u. s. w.), das wiederum erhaltene Sulfid nach dem Auswaschen sowie Auflösen in Schwefelsäure als Sulfat zur Krystallisation und endlich letzteres nach mehrfachem Umkrystallisiren zur Elektrolyse. Um das nunmehr reine Metall zu trocknen, wurde es in einer harten, luftfreien Glasröhre geschmolzen, aus welcher es später mit Leichtigkeit rein herausgebrochen werden konnte. Zur Ausführung der Operation, wonach also das aus einer gegebenen Menge Zink durch verdünnte Schwefelsäure entwickelte Quantum Wasserstoff gemessen wurde, diente ein besonderer *Apparat*, der im Original genau beschrieben ist und welcher erlaubte, das Metall in einem luftleeren Raume zur Zersetzung

[1]) In der JB. f. 1876, 18 besprochenen Abhandlung. — [2]) JB. f. 1882, 353. — [3]) JB. f. 1886, 52. — [4]) Chem. News 55, 101, 112. — [5]) Chem. Soc. J. 51, 854.

zu bringen. Auch Wage und Methode der Wägung, sowie die benutzten Thermometer und Barometer sind im Original des Eingehenden angegeben. Die gefundenen und corrigirten, nach fünf Versuchen sich ergebenden Werthe waren: 65,5060; 65,4766; 65,4450; 65,5522 und 65,4141; woraus sich als Mittel ergiebt: Zn = 65,4787 ± 0,016135, also etwa 65,5.

W. N. Shaw [1]) benutzte das Verhältnifs, in welchem *Kupfer* und *Silber* elektrolytisch ausgeschieden werden, zur Bestimmung des *Atomgewichts*, zunächst des Kupfers. Er fand nämlich eigenthümlicher Weise, dafs (im Mittel aus 15 Versuchen mit Stromstärken oberhalb 0,025 Ampère) das Verhältnifs, in welchem die beiden Körper aus ihren Lösungen abgeschieden werden, gleich sei 3,39983, d. h. einer Zahl, welche der Zahl 3,4080 fast genau entspricht, welche letztere sich als das Verhältnifs zwischen den Werthen für das Atomgewicht des Kupfers (63,18) und des Silbers (107,66) ergiebt. Fast die gleiche Verhältnifszahl fanden auch Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick bei Ihren [2]) Untersuchungen über das elektrochemische Aequivalent des Silbers, nämlich gleich 3,404 bei einer Stromstärke von 0,26 Ampère. Liegt nun, so schliefst Shaw, wirklich das Verhältnifs des Atomgewichts von Kupfer zu dem des Silbers innerhalb der Fehlergrenzen des Werthes 3,400, so ist das wirkliche Atomgewicht des Kupfers gleich 63,333, wenn dasjenige des Silbers = 107,66 ist, und man hat Ag : Cu = 17 : 10. Danach wäre ferner: Ag = 107,66 = 323/3 = 17.19/3 und Cu = 63,33 = 190/3 = 10.19/3. Hiervon ausgehend, könnte man sodann verschiedene Speculationen machen, z. B. dafs das *Urelement* nicht Wasserstoff, sondern ein Körper sei, dessen Atomgewicht $^1/_3$ desselben darstelle, wodurch diejenigen von Silber und Kupfer ganze Zahlen werden. Sauerstoff würde dann = 48 u. s. w. Nimmt man das Atomgewicht von Kalium = 39,1, so wird das Verhältnifs von diesem zu Natrium (= 23) wie das des Silbers zum Kupfer = 17/10.

G. Krüss [3]) machte Mittheilungen über die Bestimmungen des *Atomgewichts* von *Gold*. Er untersuchte zu dem Zweck die

[1]) Phil. Mag. [5] 23, 138. — [2]) In der JB. f. 1884, 239 erwähnten Abhandlung. — [3]) Ber. 1887, 205.

Halogenverbindungen des letzteren und zwar stellte Er das Verhältnifs von 1) Au zu Cl_3, 2) Au zu $KBr.Br_3$, 3) Au zu Br_3 und endlich 4) Au zu KBr in denselben fest. Die Operation 1) wurde durch Analyse einer neutralen *Goldchloridlösung* ausgeführt. Um diese zu bereiten, verfuhr Er nach Thomsen [1]) derart, dafs Er das von Diesem dargestellte *Golddichlorid* (*Auroaurichlorid*) durch Wasser zersetzte, nachdem über dasselbe zur Befreiung von überschüfsigem Chlor einen Tag lang Luft gesogen war, welche Er durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd trocknete. Vor der Zersetzung mufste sodann das Präparat noch über Natronkalk stehen und zwar, unter häufiger Erneuerung des letzteren, 2, 6 bis 8 Wochen. Aus der Analyse des hiervon resultirenden reinen Goldchlorids, die (für Gold als Metall) mittelst Schwefligsäure einerseits, andererseits (für Chlor) mittelst Silberlösung geschah, leitete Er den Werth Au = 196,622 ab (H = 1). — Für die Behandlung von *Bromgoldkalium*, $AuBr_3.KBr$, welches nach einer Vorschrift von v. Bonsdorff bereitet war, jedoch nicht nach der von Diesem gegebenen Formel (+ $5 H_2O$) zusammengesetzt, sondern wasserfrei erhalten wurde, benutzte Er gleichfalls zur Fällung des Goldes als Metall einerseits schweflige Säure, andererseits aber die Methode auf trockenem Wege (Erhitzen im Wasserstoffstrom und späteres Auslaugen des Bromkaliums). Hiernach war Au = 196,741. Die fast gleiche Zahl, Au = 196,743, ergab sich ferner durch Bestimmung des Broms in der nach der Abscheidung des Goldes auf nassem Wege erhaltenen Bromwasserstoff-Bromkaliumlauge mittelst Silberlösung. — Zur Feststellung des Verhältnisses $Au:Br_3$ bedient Er sich des nach der soeben besprochen Reduction von Bromgoldkalium mittelst Wasserstoffs erhaltenen Rückstandes, eines Gemenges von Gold und Bromkalium. In diesem wurde das Gold bestimmt, nachdem vorher der Gewichtsverlust des bei dem Procefs verwendeten Schiffchens festgestellt worden war, wodurch man die Daten für das verlorene Br_3 hat. Derart fand sich: Au = 196,619, also ein mit dem ersteren fast übereinstimmender Werth. — Um endlich das Ver-

[1]) JB. f. 1876, 287 f.

hältnifs von Au:KBr zu erforschen, verwendete Er gleichfalls den bei der Reduction von Kaliumgoldbromid im Wasserstoffstrom gewonnenen Rückstand, den Er hierfür mit heifsem Wasser auszog, wonach sowohl das Gold als das Bromkalium zur Wägung kamen. Hierdurch fand Er: Au = 196,697, eine gegenüber den obigen ziemlich höhere Zahl, welche indefs bei der Correction für den leeren Raum 196,620, also eine damit genügend übereinstimmende, ergab. Das Mittel aus sämmtlichen Versuchen war demzufolge Au = 196,669, eine Gröfse, die jedoch in Rücksicht auf die nach den drei Methoden fast übereinstimmende (196,62) auf Au = 196,64 corrigirt werden dürfte. — Gegenüber dem von Thorpe und Laurie [1]) bestimmten Atomgewichte: Au = 196,852 bemerkte G. Krüss [2]), dafs das verwendete Kaliumgoldbromid (welches die Eigenschaft zeigt, beim Auflösen eine kleine Menge metallisches Gold zurückzulassen) Spuren von Metall als Verunreinigung enthalte, welches von Denselben nicht beachtet, von Ihm jedoch in Rechnung gezogen worden sei. Dieser Goldgehalt des Bromids beträgt 0,0499 Proc. Bringt man letzteren in Berücksichtigung, so wird die von Thorpe und Laurie gefundene Gröfse auf Au = 196,616 reducirt, also eine Zahl, welche mit der von Krüss gefundenen bis auf die zweite Decimale völlig übereinstimmt. Das ferner von Letzterem aus dem Verhältnifs von Gold zu Silber, sowie Gold zu Bromsilber, für Gold berechnete Atomgewicht ergiebt sich nach der Correction durch Krüss zu Au = 196,559 resp. = 196,575, so dafs das Mittel aus sämmtlichen Untersuchungen wäre Au = 196,637, welches mit der obigen Zahl (Au = 196,64) so gut wie identisch ist.

T. E. Thorpe und A. P. Laurie [3]) gingen für die Bestimmung des *Atomgewichts* von *Gold*, wie Krüss (oben), aus von der Analyse des *Bromgold-Kaliums*, von welchem Sie (was auch Krüss fand) constatirten, dafs es sich nach wiederholtem Umkrystallisiren in seiner Zusammensetzung als beständig erwies, obwohl sie, Letzterem gemäfs (s. o.), nicht beachteten, dafs trotzdem

---

[1]) Vgl. die folgende Abhandlung. — [2]) Ber. 1887, 2365. — [3]) Chem. Soc. J. 51, 565.

eine geringe Zersetzung des Salzes beim Auflösen vor sich geht; wodurch zwar nicht die neue Krystallisation, wohl aber die Lösung eine kleine Verunreinigung von Gold als Metall zeigt. Sie erhitzten das Bromid einfach in einem Tiegel bis zur Gewichtsconstanz, laugten das entstandene Bromkalium mit heifsem Wasser aus, wuschen das Gold und wogen es nach dem Erhitzen bis zur hellen Rothgluth. Einer zweiten Methode zufolge verglichen Sie das Gewicht des derart erhaltenen Goldes mit demjenigen des Silbers, welches erforderlich war, um das Gold des entsprechenden Bromkalium-Doppelsalzes völlig auszufällen. Endlich wurde noch ein dritter Werth erhalten durch Vergleichung des Gewichts des gewaschenen Goldes mit dem Gewicht von Bromsilber, das nach der zweiten Methode entstanden war. Das zur Fällung dienende reine Silber war wie früher [1]), resp. nach Stas [2]) bereitet (nach Dessen beiden Methoden); das in Anwendung kommende Gold stammte von alten Goldkörnern, dessen geringer Silbergehalt durch Hinstellen der sehr verdünnten Auflösung (die zuvörderst von der Salpetersäure durch Verdampfen befreit war) während mehrerer Wochen völlig abgeschieden wurde. Das Gold fällten Sie sodann durch schweflige Säure, wonach das schwammige Metall so lange mit Wasser gekocht wurde, dafs jegliche Spur von Chlor entfernt war. Das von Ihnen verwendete Bromkalium war völlig frei von Jod; zur Abscheidung von Chlorid wurde die wässerige Lösung mit ein wenig Alkohol gefällt, das Filtrat zur Krystallisation gebracht und sodann die ganze Operation wiederholt. Von dem so erhaltenen völlig reinen Salze bereiteten Sie auch das Brom, durch Destillation mit reiner Chrom- und Schwefelsäure und spätere Rectification; endlich brachten Sie zur Bereitung des Bromaurats das Gold mit dem Bromkalium in äquivalenten Mengen zusammen, sodann das Brom im grofsen Ueberschufs und liefsen das Ganze in einer verschlossenen Flasche 36 Stunden stehen, bis das Gold in Auflösung gegangen. Das Salz wurde endlich dreimal umkrystallisirt. Die Resultate der Untersuchung waren nach dieser (ersteren) Methode: Au = 196,876

---

[1]) JB. f. 1884, 54. — [2]) JB. f. 1867, 309.

(H = 1) im Mittel aus acht Versuchen. — Für die zweite, oben erwähnte Methode wurde das zur Fällung des vom Bromgoldkalium kommenden Bromkaliums dienende Silbernitrat in nicht völlig zureichender Menge in möglichst wenig Salpetersäure von 1,21 spec. Gewicht gelöst, bei möglichst niederer Temperatur, die Lösung zur Vertreibung der Spuren niederer Stickstoffoxyde erhitzt und nunmehr nach der Verdünnung in die, das Bromkalium enthaltende Flasche gegeben. Nach dem Schütteln bis zur Klärung wurde sodann ein letzter Rest Silberlösung (1 ccm enthaltend 0,0010818 g Silber) hinzugefügt innerhalb eines von rothem Licht erleuchteten Raumes. Das verbrauchte Silber kam sodann zur Bestimmung resp. Vergleichung mit dem oben erhaltenen Gold und ergab das Mittel aus neun Versuchen: Au = 196,837 (H = 1). — Nach der dritten Methode endlich wurde das erhaltene, sorgfältig gewaschene Bromsilber innerhalb eines Porcellantiegels ausgetrocknet (bei 160°) resp. gewogen. Im Mittel aus acht Versuchen fand sich derart Au = 196,842. Das Mittel aus sämmtlichen Versuchen ergiebt somit Au = 196,852 $\pm$ 0,0082. — Gegenüber den Resultaten von Krüss (s. oben) bemerkten Sie[1]), dafs Dessen niedere Zahlen von einem Feuchtigkeitsgehalt Seines Salzes haben herrühren können und sind Sie nicht minder der Meinung, dafs eine Zersetzung des Salzes bei der Lösung nicht stattgefunden habe, so dafs Sie die Zahl 196,837 eher noch für zu niedrig als (wie Krüss) zu hoch halten.

J. W. Mallet[2]) beschrieb in einer vorläufigen Mittheilung die Bestimmung des *Atomgewichts* von *Gold* nach folgender Methode. Sehr sorgfältig gereinigtes Zink wurde in einer gewogenen Menge in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und der entweichende Wasserstoff gemessen; sodann ein bestimmtes Quantum Goldbromid oder -chlorid mit einem gleichfalls bestimmten von Zink (aber im Ueberschufs) behandelt und nach der Einwirkung der Ueberschufs von Zink mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht, wobei abermals der austretende Wasserstoff gemessen wurde. Hiernach hat man die Daten zur Atomgewichtsbestim-

---

[1]) Chem. Soc. J. 51, 866; Ber. 1887, 3036. — [2]) Chem. News 56, 132.

mung, ausgehend von Wasserstoff = 1, da die Differenz zwischen den Voluminis Wasserstoff, welches das Zink durch Verdrängung desselben in seiner Verbindung, und welches es gab, nachdem es zunächst das Gold verdrängt hatte, die nöthigen Zahlen giebt. Das Gewicht des Goldsalzes braucht nicht bekannt zu sein, ebensowenig das Atomgewicht des darin enthaltenen Halogens, und das Zink mufs nur homogen, aber nicht durchaus rein sein.

W. Sutherland[1]) hat eine noch eingehendere Fortsetzung Seiner früher[2]) schon kurz erwähnten Untersuchung über das Gesetz der *Molekularkraft*, wie Er es nun kurzweg benennt, gebracht.

G. Jäger[3]) berechnete mit Hülfe der von Kohlrausch[4]) gegebenen Zahlen für die relativen *Geschwindigkeiten* (d. h. im molekularen Leitungsvermögen) die Gröfse (Durchmesser) der *Moleküle*[5]) nach folgender, aus dynamischen, hier nicht weiter mitzutheilenden Betrachtungen hervorgehenden Formel: $d = (d' + \delta)\sqrt{v'/v} - \delta$. In dieser bedeutet d' den Durchmesser einer sich in einer bestimmten Richtung bewegenden Molekel, δ denjenigen der Molekeln des umgebenden Mediums, v und v' die entsprechenden Geschwindigkeiten. Da letztere sich (nach Kohlrausch) auf Wasser als Lösungsmittel beziehen, so wird $\delta = 44$ (nach O. E. Meyer, Theorie der Gase). Für die Gröfse d' nahm Er als Normalelement das *Chlor*, welches die Geschwindigkeit $v' = 49$[6]) und den Durchmesser 96.10^{-9} cm zeigt, wonach also $d' = 96$ wird. Für den Durchmesser einer beliebigen Molekel erhält man mithin $d = \sqrt{\frac{960400}{v}} - 44$, und zwar ausgedrückt in 10^{-9} cm. Nach dieser Formel wurden folgende tabellarisch gegebene Molekulardurchmesser berechnet:

H	$\frac{1}{2}H_2$	J	Br	CN	Cl	K	NH_4	NO_3	ClO_3	$\frac{1}{2}K_2$	$\frac{1}{2}SO_4$	Ag
15	32	91	91	95	96	97	99	100	111	111	111	111

$\frac{1}{2}(NH_4)_2$	$\frac{1}{2}CO_3$	$\frac{1}{2}Ag_2$	Na	F	$\frac{1}{2}Ba$	$\frac{1}{2}Cu$	$\frac{1}{2}Sr$	$\frac{1}{2}Ca$	$\frac{1}{2}Mg$
117	119	129	132	135	138	138	141	148	160

$C_2H_3O_2$	$\frac{1}{2}Na_2$	$\frac{1}{2}SO_4$*	Li	$\frac{1}{2}Zn$	$\frac{1}{2}Mg$*	$\frac{1}{2}Zn$*	$\frac{1}{2}Cu$*	$\frac{1}{2}Li_2$
160	165	165	170	175	218	239	239	251

[1]) Phil. Mag. [5] 24, 113 bis 134, 168 bis 187. — [2]) JB. f. 1886, 21. — [3]) Monatsh. Chem. 8, 498. — [4]) JB. f. 1879, 137 ff. — [5]) Vgl. JB. f. 1881, 8 f.; f. 1885, 35 f. — [6]) JB. f. 1879, 139.

Die mit einem Sternchen bezeichneten Werthe wurden aus der elektrischen Leitfähigkeit der Sulfate der entsprechenden Metalle bestimmt. Aus der Tabelle folgt vor Allem, dafs die Gröfsen der Molekeln von einander ziemlich verschieden sind, wie namentlich der Unterschied zwischen H und $^1/_2 Li_2$ zeigt. Dafs der Durchmesser der *Doppelmolekel* des *Wasserstoffs* mehr als das Doppelte der einfachen Molekel desselben sein soll, erscheint sehr widersinnig, wird indefs erklärt durch die abweichende Gestalt des Doppelmoleküls. Ist die einfache Molekel als Kugel zu betrachten, so mufs offenbar die Doppelmolekel (aus zwei an einander gereihten Kugeln bestehend) ein nach der Länge gestreckter Körper, vielleicht mit einer Einschnürung in der Mitte, sein. Es scheint ferner, dafs die sich in ihren chemischen Eigenschaften ähnelnden *Elemente* oder Atomgruppen eine ähnliche Gröfse besitzen (Cl, Br, J, CN; Ba, Sr, Ca). Da nun die Atomgewichte z. B. von Chlor, Brom und Jod sich ungefähr wie 1:2:3 verhalten, so wäre anzunehmen (ausgehend von der Annahme eines Urelements), dafs zwar die drei Körper aus den gleichen Atomgruppen bestehen, jedoch im ersteren Falle eine, im zweiten zwei, im dritten drei Gruppen das gleiche Volum besäfsen.

H. Malfatti und P. Schoop [1]) construirten einen *Apparat* zur *Dampfdichte*bestimmung unter vermindertem Druck, bei welcher letzteren Gewicht und Volum gegeben und nur der Druck zu bestimmen ist. Derselbe besteht im Wesentlichen aus einer Bombenröhre, welche zu einer Spitze auszuziehen ist und innerhalb welcher die Substanz neben einem vertical gestellten, etwa 200 mm langen Manometer liegt, das in einer einfachen aber sorgfältigen Weise aus einem dünnen Glasrohr angefertigt, sowie mit Quecksilber gefüllt ist. Vor und nach der Erhitzung der Substanz liest man den Stand des Manometers (durch Anlegen eines Millimeterstabes) ab, nachdem zuvörderst mit Hülfe der Wasserluftpumpe das Bombenrohr möglichst weit evacuirt war. Um endlich das Volum des letzteren zu ermitteln, bricht man nach der Operation die Spitze des (vorher gewogenen) Rohres

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 159.

unter ausgekochtem Wasser ab, wonach man von Neuem wägt. Das corrigirte Volum v berechnet sich sodann aus dem gefundenen nach der Gleichung v corr. $= V\,(1 + \beta\, T) - v$, in welcher V das gefundene Volum, β den Ausdehnungscoëfficienten des Glases $= 0{,}000025$, T die Differenz der Barometertemperatur mit derjenigen bei Ermittelung des Volums der Röhre und v das Volum des zeitweiligen Vacuums im Manometer bei der Versuchstemperatur bedeutet; letzteres eine übrigens zu vernachlässigende Gröfse, da es selten mehr als 0,2 bis 0,5 Proc. des Gesammtvolums beträgt. Der corrigirte Druck P ist ferner P corr. $= P/(1 + \gamma\, T)$, wenn γ ($= 0{,}000016$) den scheinbaren Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers bedeutet; und endlich ist die Dampfdichte $D = \frac{g\,(1 + \alpha\, T)\, 760}{V P \,.\, 0{,}0012937}$, in welcher Gleichung g das Gewicht der Substanz, P den Druck in Millimetern Quecksilber, V das reducirte Volum und T die Versuchstemperatur vorstellt. — Statt des Quecksilbermanometers läfst sich auch ein solches verwenden, dessen Füllung mit einer Legirung von 3 Thln. Blei und 1 Thl. Zinn bewirkt ist, welche letztere bei 180° schmilzt. — Der Apparat kann endlich nach dem Principe der Luftverdrängungsmethode [1]) zugerichtet werden.

C. Schall [2]) hat einen dem obigen ähnlichen *Apparat* zur *Dampfdichte*bestimmung *hochsiedender Körper* unter vermindertem Druck angegeben; doch besteht der wesentliche Unterschied zwischen diesem und jenem in der Verlegung des Manometerrohres aufserhalb des Erhitzungsapparates. Im Uebrigen ist dieser nach dem Princip von V. Meyer (Luftverdrängungsmethode [3]) ausgeführt, mit Heizmantel u. s. w. Die Luftpumpe ist zunächst an ein U-förmiges Wasserreservoir befestigt, von welchem letzteren aus rückwärts das Manometer und sodann das Erhitzungsrohr mit Mantel sich befindet. Das U-Rohr ist oben verjüngt und enthält eine Scala; ist bis zum gewünschten Druck evacuirt, so bringt man die Heizflüssigkeit zum Sieden und läfst später in

[1]) JB. f. 1878, 30 f.; f. 1879, 48. — [2]) Ber. 1887, 1827. — [3]) JB. f. 1878, 30 f.; f. 1879, 48.

jenes etwas Luft eintreten, damit das Wasser desselben bis zum Ende der Scala zurücksteigt. Wird danach die Substanz im Heizrohr zum Verdampfen gebracht, so wird wiederum im calibrirten Rohr ein Sinken des Wasserfadens eintreten, dessen Länge sofort nach der Operation gemessen wird, und welche somit das Volum des ausgetretenen Dampfes ($= v'$) angiebt. Die Dichte D ist dann:

$$D = \frac{s\,(1 + \alpha\, t)\; 760}{v'\,(B - \tau)\; 0{,}0012937},$$

in welcher Formel s das Gewicht der Substanz, B den herrschenden Druck, t die Temperatur und τ die Tension des Wasserdampfes bei Zimmertemperatur angiebt. — In einer ergänzenden Abhandlung beschrieb Derselbe[1]) einige unwesentliche Modificationen Seines Apparates, welche denselben nicht nur für niedere, sondern auch für höhere Drucke brauchbar macht.

W. Bott und D. S. Macnair[2]) beschrieben des Ausführlichen einen *Apparat* zur Bestimmung von *Dampfdichten*, welche auf der Ermittelung der Druckveränderung beruht, die durch Vergasung einer bestimmten Menge Substanz in einem Gefäſse von bekanntem Rauminhalt bewirkt wird. Zu dem Ende ist das Vergasungsrohr mit einem Aufsatze versehen, an welchem ein Manometer sitzt, das die spätere Druckveränderung anzeigt. Zur Berechnung benutzt man die Formel (d = Dichte, bezogen auf Wasserstoff):

$$d = \frac{s}{0{,}00008958\left[\left(C - \frac{C\,P}{P_1}\right)\left(\frac{P_1}{760\;(1 + 0{,}00367\; t)}\right)\right]},$$

in welcher s das Gewicht der Substanz, C den Rauminhalt des Apparates (mit Quecksilber zu bestimmen), P den Stand des Quecksilbers im Manometerrohr vor der Verdampfung, P_1 denjenigen nach der Verdampfung und t den Siedepunkt der angewendeten Verbindung bedeutet. In entsprechend modificirter Form läſst sich der Apparat auch zu Bestimmungen unter ver-

---

[1]) Ber. 1887, 2127. — [2]) Ber. 1887, 916; siehe auch daselbst 1617; Chem. News 55, 289; Dingl. pol. J. 265, 190.

mindertem Druck benutzen. — Einen ähnlichen *Apparat* beschrieb G. Dyson[1]).

Auch C. Schall[2]) verwendete das oben angegebene Princip zur *Dampfdichte*bestimmung. Er gab als Grundgleichung die Formel:

$$D = \frac{s\,(1 + \alpha t)\,(B + h)}{B\,(h' - h\,[1 + (\gamma - \beta)\,t]} \cdot \frac{760}{V.g},$$

in welcher s das Gewicht der Substanz, t die Zimmertemperatur, B den anfänglichen Druck im Apparat, $B + h$ den Druck nach der Erhitzung, $B + h'$ denjenigen nach Erhitzung und Verdampfung der Substanz, V das Volum des Gefäfses, γ den Ausdehnungscoëfficienten der Manometerflüssigkeit, β denjenigen des Mafsstabes, sowie g das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft bei 0° und 760 mm Druck bedeutet. Der Ausdehnungscoëfficient des Glases wird ferner in dem Quotienten $(B + h)/B$ berücksichtigt. In diesem Falle ist das Manometerrohr des *Apparates* nicht in Form eines engen Röhrchens an das Vergasungsrohr angeschmolzen, sondern befindet sich etwas entfernt vom eigentlichen Erhitzungsapparate und ist mit diesem durch ein mit Schlauch versehenes Röhrchen verbunden.

Th. T. P. Br. Warren[3]) machte einige Angaben über Modificationen an den gebräuchlichen *Dampfdichteapparaten*, welche nichts wesentlich Neues enthalten.

Unter dem nicht ganz zutreffenden Titel: Demonstration der Avogadro'schen *Hypothese* beschrieb C. Schall[4]) eine Wägevorrichtung, um die *Dichten* zweier *Gase* mit einander vergleichen, resp. das Dichteverhältnifs gegen Wasserstoff direct ablesen zu können. Einen Auszug gestattet die Abhandlung nicht.

A. Michaelis[5]) constatirte gegenüber der von Clausnitzer[6]) beobachteten Dissociation des Selentetrachlorids, dafs das *Tellurtetrachlorid* mit Leichtigkeit und unzersetzt in den Dampfzustand zu bringen sei, mithin seine *Dampfdichte* leicht

---

[1]) Chem. News 55, 88. — [2]) Ber. 1887, 1435, 1759. — [3]) Chem. News 55, 228. — [4]) Ber. 1887, 1433. — [5]) Ber. 1887, 1780. — [6]) JB. f. 1879, 205.

bestimmt werden könne. Das in bekannter Weise dargestellte Tetrachlorid wurde zur Reinigung resp. Entfernung von Dichlorid einmal im Chlorstrom und sodann innerhalb einer Kohlensäureatmosphäre destillirt, wonach es constant bei 380° siedete. Die Dampfdichtebestimmung geschah nach der Methode von V. Meyer[1]) innerhalb des mit Stickgas gefüllten Apparates und zwar im Dampfe von Schwefel, sowie von Phosphorpentasulfid. Zum Einfüllen mufs die Substanz, welche wegen ihrer leichten Zerfliefslichkeit im festen Zustande nicht gehandhabt werden kann, in enge, mit Glasstöpsel versehene Wiegeröhrchen destillirt werden, welche letzteren danach zur Wägung kommen. Es fand sich 1) im Schwefeldampfe: $d_{448^0} = 9{,}028$ resp. 9,224; 2) im Dampfe von Phosphorsulfid: $d_{530^0} = 8{,}859$ resp. 8,468 (berechnet 9,32); woraus also hervorgeht, dafs das Tellurtetrachlorid bei 448° noch völlig unzersetzt flüchtig und somit das *Tellur* als vierwerthig zu betrachten ist.

L. F. Nilson und O. Pettersson[2]) haben die *Dampfdichte* des *Aluminiumchlorids* von Neuem bestimmt. Sie fanden indefs entgegen den früheren Beobachtungen von Deville und Troost[3]) keine Zahlen für die Formel Al_2Cl_6, sondern vielmehr für $AlCl_3$, wonach also das *Aluminium* als constant dreiwerthig zu betrachten wäre. Das Chlorid wurde nach der für Chlorberyllium[4]) angegebenen Methode aus Metall und trockenem Chlorwasserstoff bereitet, welche Operation bereits in gelinder Wärme vor sich geht. Das sublimirte Präparat war so gut wie völlig eisenfrei; bei der Dampfdichtebestimmung gab es zwischen 758 bis 1260° Zahlen, welche gut mit der theoretischen Dichte (4,600) übereinstimmten, nämlich resp. bei 758° $d = 4{,}802$; bei 835° $d = 4{,}542$; bei 943° $d = 4{,}557$; bei 1117° $d = 4{,}269$; bei 1244° $d = 4{,}247$ und endlich bei 1260° $d = 4{,}277$. Bis 953° war nicht die geringste Dissociation zu bemerken; doch scheint bei 1117° bereits eine geringe Zersetzung einzutreten.

Gegenüber den Versuchen von Troost[5]) haben G. Krüss

---

[1]) JB. f. 1878, 30 f. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 459. — [3]) JB. f. 1857, 11. — [4]) JB. f. 1886, 60. — [5]) JB. f. 1885, 46.

und L. F. Nilson[1]) für die *Dampfdichte* des *Thoriumchlorids* eine Zahl gefunden, welche mit der Formel $ThCl_4$, also der *Vierwerthigkeit* des *Thoriums*, leidlich gut übereinstimmt. Das Chlorid bereiteten Sie durch Einwirkung von völlig trockenem Chlorwasserstoffgas auf reines *Thorium*metall, welches letztere durch Reduction von Kaliumthoriumchlorid[2]) gewonnen worden war. Verwendet man Thorerde enthaltendes Metall, so bleibt diese bei der Operation (bei anfangender Glühhitze) unverändert zurück; etwa verunreinigendes Eisen wird als Chlorid leicht von dem überaus schwer flüchtigen Thoriumchlorid abgeschieden. Im Uebrigen wurde verfahren, wie früher[3]) für die Darstellung von Chlorberyllium angegeben, unter Anwendung einer kleinen Modification des dazu benutzten Apparates, in welchem das Chlorthorium (innerhalb eines Platinrohrs von nur 3 mm Durchmesser) durch die volle Flamme eines guten Gasbrenners erhitzt wurde. Erst bei dieser Hitze gelang es, das geschmolzene *Chlorthorium* (im Strome von Chlorwasserstoff) von der Thorerde fortzusublimiren, nachdem sich lange zuvor das Eisenchlorid verflüchtigt hatte; das vordere Ende des Rohres, in welchem ersteres (in farblosen, glänzenden, fächerartig gruppirten Nadeln oder Prismen) sich befand, liefs sich dann abschneiden und aus demselben das zur Dampfdichte bestimmte Präparat herausnehmen. Diese wurde dann in der früher für Chlorberyllium bezeichneten Weise[4]) vorgenommen, also im Platingefäfse, innerhalb einer Kohlensäureatmosphäre. Die erhaltenen Resultate waren: bei 1057 resp. 1102° $d = 12{,}424$ resp. 12,418, bei ca. 1400° allerdings $d = 9{,}835$. Hieraus geht hervor, dafs bei der Temperatur von 1000 bis 1100° etwa die *Dichte* des Chlorthoriums der Formel $ThCl_4$ (berechnet 12,928) ziemlich gut entspricht, während freilich bei höherer Temperatur eine Dissociation des Körpers einzutreten scheint.

J. Joly[5]) empfahl zur Bestimmung des *specifischen Gewichts* sehr dichter oder poröser Körper eine Lösung von *Quecksilber-*

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 301. — [2]) JB. f. 1882, 353. — [3]) JB. f. 1886, 60. — [4]) Daselbst, 59 f. — [5]) Ann. Phys. Beibl. 11, 1.

jodid-Jodkalium, deren Dichte bis 2,8 ansteigt. In diese werden die Substanzen derart gebracht, dafs sie in der Lösung gerade schweben, wonach also das nunmehr zu bestimmende specifische Gewicht der letzteren dasjenige der ersteren anzeigt. Für die Anwendung der Methode auf poröse und Stoffe von grofser Dichtigkeit werden dieselben in Paraffin eingebettet, wodurch einerseits die Durchtränkung mit der Flüssigkeit verhindert, andererseits der schwebende Zustand gewonnen wird.

R. Bensemann[1]) hat Sich die Mühe gegeben, für die Bestimmung des *Volums* und des *specifischen Gewichts* fester und flüssiger Körper mittelst des *Pyknometers* aus den bekannten Grundgleichungen andere abzuleiten, welche für die Praxis den Vorzug der Kürze und Uebersichtlichkeit besitzen.

L. Brasse und E. Vlasto[2]) construirten einen *Apparat* zur Bestimmung des *specifischen Gewichts fester Körper*, wesentlich bestehend aus einem Glasgefäfs mit aufgesetztem hohlem, in eine Capillare auslaufendem Stöpsel, welches durch Schlauch mit einem graduirten Mefsrohr in Verbindung steht. Reicht das ins Gefäfs gebrachte Wasser, resp. eine andere entsprechende Flüssigkeit, an die Capillare sowie ans Mefsrohr bis zu einer bestimmten Marke und wird danach ein gewogener fester Körper eingebracht, so wird die Flüssigkeit, falls man das Gefäfs mit der Capillare entsprechend verschiebt (so dafs der Stand in dieser wie zu Anfang verbleibt), im Mefsrohr um den Raumtheil des eingebrachten Wassers ansteigen. Es ergiebt demzufolge der Quotient aus dem zuvor bestimmten Gewicht durch das abgelesene Volum (im Mefsrohr) das specifische Gewicht des Körpers.

K. Olszewski[3]) hat Seine[4]) Arbeiten über die *Dichte* des *flüssigen Sauerstoffs*, *Methans* und *Stickstoffs* ausführlicher mitgetheilt. Der dazu dienende *Apparat* wurde bereits erwähnt, ebenso die Siedetemperaturen der drei Gase [Sauerstoff, —181,4° [5]); Methan, —164° [6]); Stickstoff, —194,4° [7])] und ist aufser den Resultaten selbst nur noch zu berichten, dafs zur Bestimmung der

---

1) Rep. anal. Chem. 1887, 19. — 2) Dingl. pol. J. 263, 30 (Ausz.). — 3) Ann. Phys. [2] 31, 58 bis 74. — 4) JB. f. 1884, 75; f. 1886, 66. — 5) JB. f. 1885, 144. — 6) Daselbst. — 7) JB. f. 1884, 199.

entsprechenden Temperaturen drei *Thermometer* (Wasserstoff-, Stickstoff- und Sauerstoff-) construirt resp. mit einander verglichen wurden. Hierbei ergab sich das Wasserstoffthermometer als das zuverlässigste und aufserdem, dafs anzunehmen ist, es seien die hiermit gemessenen Temperaturen (welche sämmtlich höher als die kritische Temperatur des Wasserstoffs liegen) kaum um 1° niedriger als die wirklichen. Zur Bestimmung der Dichte selbst verfuhr Er im Uebrigen wie für Sauerstoff angegeben, wodurch folgende Zahlen resultirten:

Methan[1]).

Volum des flüssigen Gases	Druck, unter welchem das Flüssigkeitsvolum gemessen	Volum des Gases, reducirt auf 0° u. 760 mm	Absolutes Gewicht des Gases	Dichte des flüssigen Gases bei (—164°)
4,56 ccm	735,5 mm	2640,7 ccm	1,8931 g	0,415
3,54 „	736,6 „	2053,5 „	1,4720 „	0,416
4,42 „	737,7 „	2549,4 „	1,8276 „	0,414
		Sauerstoff[2]).		(—181,4°)
3,08 ccm	747,0 mm	2443,7 ccm	3,5038 g	1,137
2,62 „	747,0 „	2098,3 „	3,0086 „	1,135
3,15 „	743,5 „	2462,6 „	3,5309 „	1,121
2,40 „	743,5 „	1890,5 „	2,7106 „	1,129
3,24 „	736,0 „	2463,0 „	3,5315 „	1,113
3,08 „	736,0 „	2383,5 „	3,4175 „	1,110
		Stickstoff.		(—194,4°)
1,35 ccm	748,0 mm	954,2 ccm	1,197 g	0,886
1,66 „	739,7 „	1198,1 „	1,503 „	0,905
1,58 „	739,7 „	1122,8 „	1,4085 „	0,891
1,74 „	740,9 „	1190,9 „	1,494 „	0,859

[1]) Aus essigsaurem Natron mit Natronkalk. — [2]) Aus Kaliumchlorat und Braunstein.

Die Mittelwerthe bei den Siedepunkten der Gase sind daher (wie schon angegeben) für Methan $d = 0{,}415$, für Sauerstoff $d = 1{,}124$ und endlich für Stickstoff $d = 0{,}885$.

D. Mendelejeff[1]) hat, anschliefsend an die früher[2]) erwähnte Arbeit über die *specifischen Gewichte* der *Schwefelsäure*-Wasser-Mischungen, die Werthe des Differentialquotienten ds/dp berechnet, d. h. die Zunahme des specifischen Gewichts beim Wachsen des Procentgehalts an Monohydrat. Schon früher ist bemerkt, dafs dieser Quotient keine völlige Continuität besitzt, und zwar wurden damals die Unterbrechungen desselben bei den Lösungen $H_2SO_4 . 100 H_2O$, H_2SO_4 und $H_2SO_4 . 2 H_2O$ oder $S(OH)_6$ beobachtet; nunmehr fand Er, dafs auch dem *Dihydrat*, $H_2SO_4 . H_2O$, eine derartige Discontinuität zukommt, so dafs also (abgesehen von dem höheren Hydrat) wesentlich *Mono*-, *Di*- und *Trihydrat* sich durch eine Curvenunterbrechung des sonst eine gerade Linie darstellenden Differentialquotienten auszeichnen. Sodann fand Er noch (wahrscheinlich) für das Hydrat $H_2SO_4 . 6 H_2O$ und $H_2SO_4 . 150 H_2O$ eine Curvenunterbrechung. Lautet die Gleichung dieser Geraden (von p_1 bis p_2): $ds/dp = A + 2Bp$, so wird das diesen Quotienten entsprechende Integral eine Curve zweiten Grades darstellen: $s = C + Ap + Bp^2$, wenn C eine Constante ist. Dieser Ausdruck giebt für die oben vermerkten *Schwefelsäurehydrate* der allgemeinen Formel $H_2SO_4 . m H_2O$ folgende Werthe (p = dem Procentgehalt der Säure an H_2SO_4):

Von Wasser bis $m = 150 : ds/dp = 76{,}51 - 2{,}650\,p$
„ $m = 150$ „ $m = 6 : ds/dp = 71{,}16 + 0{,}407\,p$
„ $m = 6$ „ $m = 2 : ds/dp = 61{,}90 + 0{,}796\,p$
„ $m = 2$ „ $m = 1 : ds/dp = 326{,}65 - 2{,}705\,p$
„ $m = 1$ „ $m = 0 : ds/dp = 728{,}755 - 7{,}492\,p$.

Von Schwefelsäurehydrat (H_2SO_4) bis zu rauchender Schwefelsäure der Formel $H_2S_2O_7$ ($p = 110{,}11$ Proc.) fand Er endlich noch den Ausdruck $ds/dp = -651 + 7{,}8\,p$. Es stellen demnach von den angeführten Differentialquotienten drei eine absteigende, die übrigen indefs eine ansteigende Gerade vor, weil

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 273. — [2]) JB. f. 1886, 134.

in dreien der obigen Gleichungen für ds/dp der Werth von B positiv, in den drei anderen dagegen negativ ist. Diese Gleichungen repräsentiren im Uebrigen keine Annäherungen, sondern wirkliche Gesetzmäfsigkeiten, welches sich noch deutlicher zeigte, als hieraus das Integral (für s) berechnet wurde. Es ergab sich nämlich, dafs die Constante C in $s = C + Ap + Bp^2$ vollkommen bestimmte und einfache Werthe zeigte, und zwar für folgende Grenzen:

I. $s = 9998{,}7 + 76{,}51\,p - 1{,}325\,p^2$ (von Wasser bis $m = 150$)
II. $s = 9998{,}7 + 71{,}16\,p + 0{,}2035\,p^2$ (von $m = 150$ bis $m = 6$)
III. $s = 9998{,}7 + 61{,}908\,p + 0{,}3980\,p^2$ (von $m = 6$ bis $m = 2$)
IV. $s = 0 + 326{,}65\,p - 1{,}3525\,p^2$ (von $m = 2$ bis $m = 1$)
V. $s = 18\,528 + 20{,}445\,(100-p) - 3{,}746\,(100-p)^2$ (von $m = 1$ bis $m = 0$)
VI. $s = 18\,528 + 129\,(p-100) + 3{,}9\,(p-100)^2$ (für rauchende Säure).

Wie man erkennt, ist in den Gleichungen I. bis III. die Constante gleich dem specifischen Gewicht des Wassers (1), in der Gleichung IV. ist sie gleich Null und in den Gleichungen V. und VI. bestimmt sie sich durch das specifische Gewicht der Schwefelsäure (1,8528). — In einem Zusatze bemerkte Derselbe, dafs auch die specifischen Gewichte der *Alkohol*-Wasser-Mischungen mit noch gröfserer Genauigkeit als die der Schwefelsäure die Hypothese bestätigt haben, dafs die betreffenden Differenzialquotienten Functionen ersten Grades sind, sowie dafs sich die *Hydrate*: $C_2H_6O \cdot 12\,H_2O$, $C_2H_6O \cdot 3\,H_2O$ und $3\,C_2H_6O \cdot H_2O$ erweisen lassen.

L. Cailletet und E. Matthias [1]) haben mittelst Ihres [2]) Apparates die *Dichte* der *schwefligen Säure* im *gasförmigen* und *flüssigen* Zustande untersucht, deren *kritischer Punkt* in der Nähe von 156° [3]) liegt. Die aus Schwefelsäure und Quecksilber bereitete Säure wurde mittelst durch Schwefelsäure getränkten Bimssteins getrocknet. Folgende Zahlen zeigen das specifische Gewicht des Gases (gesättigten Dampfes) bei den angegebenen Temperaturen, bezogen auf Wasser von 4°.

---

[1]) Compt. rend. 104, 1563. — [2]) JB. f. 1886, 65. — [3]) Vgl. Sajotschewski, JB. f. 1879, 65.

Temperatur	Dichte	Temperatur	Dichte
7,3°	0,00624	100,6°	0,0786
16,5	0,00858	123,0	0,1340
24,7	0,0112	130,0	0,1607
37,5	0,0169	135,0	0,1888
45,4	0,0218	144,0	0,2495
58,2	0,0310	152,5	0,3426
78,7	0,0464	154,9	0,4017
91,0	0,0626		

Zur Bestimmung der Dichte der *flüssigen* schwefligen Säure bedienten Sie sich eines Thermometers mit dicken Wänden, so dafs die Vergröfserung des Glasvolums beim kritischen Punkt nur $^1/_{2000}$ betrug, also vernachlässigt werden konnte. Das Thermometerrohr war sorgfältig geaicht und calibrirt und wurden die Volumina der Flüssigkeit mit einem Augenglase abgelesen. Das Gesammtgewicht der Flüssigkeit und des Dampfes liefs sich durch Wägen des vollen respective leeren Thermometers beobachten. Derart fanden Sie:

Temperatur	Dichte	Temperatur	Dichte
0,0°	1,4338	120,45°	1,0166
21,7	1,3757	130,3	0,9560
35,2	1,3374	140,8	0,8690
52,0	1,2872	146,6	0,8065
62,0	1,2523	151,75	0,7317
82,4	1,1845	154,3	0,6706
102,4	1,1041	155,05	0,6370

Hiernach wurde die *kritische Dichte* = 0,520 berechnet und im Gegensatz zu den Ansichten von Avenarius[1]) somit gefunden, dafs allerdings die *kritische Temperatur* einer *Flüssigkeit* durch die Gleichheit der Dichten im flüssigen und gasförmigen Zustande charakterisirt werde. — Ferner untersuchten Sie auch die *Ausdehnung* der flüssigen *schwefligen Säure* nach Drion[2]) mit Hülfe der Formel $\alpha = \frac{V' - V}{V_0(t' - t)}$, wonach Sie fanden:

Zwischen 156 und 155,5°: $\alpha = 0{,}7371$ Zwischen 155 und 154°: $\alpha = 0{,}1345$
„ 155,5 „ 155°: $\alpha = 0{,}2273$ „ 154 „ 153°: $\alpha = 0{,}07721$

[1]) JB. f. 1876, 38. — [2]) Vgl. die JB. 1859, 18 besprochene Abhandlung.

Es wächst mithin der mittlere Ausdehnungscoëfficient einer Verbindung sehr rapide in der Nähe seines kritischen Punktes, um sodann einen halben Grad unterhalb desselben einen Werth anzunehmen, der denjenigen des Ausdehnungscoëfficienten der Gase etwa um das Zweihundertfache übertrifft. — Endlich berechneten Sie aus den obigen zwei Daten über das specifische Gewicht der Schwefligsäure, sowie aus den früher von Regnault[1]) gegebenen Zahlen über die Aenderung des Maximums ihrer elastischen Kraft zwischen — 30 und + 65° die *latente Verdampfungswärme* mittelst der bekannten Formel $L = T/E.(u' - u).dp/dt$. Hierdurch ergab sich:

Temperatur . .	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
Cal.	91,2	88,7	84,7	80,5	75,5	70,9	69,0

— Bertrand[2]) machte zu obiger Abhandlung eine Bemerkung, in welcher Er einige nicht näher entwickelte Formeln für die *Dampfspannungen* von flüssiger *schwefliger Säure*, sowie für *Gase* gab. Da die darin enthaltenen Constanten nicht näher begründet sind, so kann an dieser Stelle nur darauf verwiesen werden (siehe jedoch weiter unten).

Dieselben[3]) haben Ihre[4]) Untersuchungen über die *Dichten* verflüssigter *Gase*, sowie ihrer gesättigten *Dämpfe* auch anderweitig mitgetheilt.

G. Daccomo und Vict. Meyer[5]) haben die Dichte des *Stickoxyds* bei niederen Temperaturen bestimmt, wesentlich um zu erfahren, ob die für Stickdioxyd bekannte Thatsache, dafs es bei niederer Temperatur eine andere Dichte als bei höherer (bekanntlich durch die Bildung von N_2O_4 veranlafst) besitzt, auch für Stickoxyd zutreffe. Der dazu dienende *Apparat* bestand im Wesentlichen aus zwei gleich grofsen Luftthermometern (Glasröhren von je 21 ccm Inhalt), die dicht neben einander in verticaler Stellung in eine Kältemischung tauchten. Dieselben waren ferner mit zwei ebenfalls völlig gleichen Gasbüretten derart in Verbin-

---

1) Vgl. die JB. f. 1871, 66 f. erwähnte Abhandlung. — 2) Compt. rend. 104, 1568. — 3) Ann. Phys. Beibl. 11, 633; aus Journ. Phys. [2] 5, 549. — 4) JB. f. 1886, 65 f. — 5) Ann. Chem. 240, 326; Ber. 1887, 1832.

dung gebracht, dafs hier die austretenden Gase über Schwefelsäure angesammelt und gemessen werden konnten. Die Büretten befanden sich aufserdem in kaltem Wasser von gleicher Temperatur. Läfst man in die letzteren je ein gleiches Quantum Luft und Stickoxyd treten und kühlt die Luftröhren, in welchen sich beziehungsweise Luft und Stickoxyd befinden, ab (durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether), so wird, falls eine Verbindung N_2O_2 entsteht, die unterhalb des Gases in den Büretten befindliche Schwefelsäure ungleichmäfsig aufsteigen. Der Versuch ergab jedoch das Resultat, dafs nach der Abkühlung (−67 bis −70°) die Säure völlig gleichmäfsig aufgestiegen war, wonach also das Stickoxyd beim Abkühlen seine Dichte nicht ändert. Dasselbe besitzt mithin bei −70° die gleiche Dichte wie bei Zimmertemperatur: gefunden 1,0372; berechnet 1,0384.

J. G. Mc Gregor[1]) hat die eigenthümliche Thatsache, wonach eine *Salzlösung* (von Kupfersulfat) ein geringeres specifisches Gewicht[2]) als reines Wasser zeigen kann, weiter verfolgt, dieselbe indefs für die (wasserfreien) Salze: *schwefelsaures Zink*, *schwefelsaures Magnesium* und *Chlorcalcium*, nicht bestätigt gefunden. Zu Seinen Versuchen benutzte Er vier Dilatometer von ungefähr 2,6 Litern Inhalt, 25 cm Länge und 0,4 cm Querschnitt der Glasröhren, welche durch Füllen mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen calibrirt waren, derart, dafs 0,05 ccm abgelesen werden konnten. Die Lösungen, deren Volumina gemessen waren, wurden durch Hinzufügung bekannter Mengen wasserfreien Salzes in die Dilatometergefäfse dargestellt, welche letzteren sodann verschlossen in Wasser (innerhalb Gefäfse von Zink) kamen, aus welchem Er sie nach 20 Stunden herausnahm und deren Inhalt Er danach gut durchschüttelte. Während drei Exemplare der Dilatometer die Salzlösung enthielten, befand sich im vierten nur reines Wasser, wodurch man im Stande war, die Volumveränderung an diesem mittelst eines Kathetometers direct zu messen. Derart fanden sich folgende Resultate:

---

[1]) Chem. News 55, 3; Ann. Phys. Beibl. 11, 412. — [2]) JB. f. 1885, 53.

Schwefelsaures Zink.

Proc. $ZnSO_4$:

0,186 0,371 0,556 0,740 1,106 1,469 1,829 2,187 2,542 2,895

Dichte bei 19,5°:

1,00179 1,00356 1,00530 1,00711 1,01065 1,01410 1,01753 1,02112 1,02446 1,02798

Schwefelsaures Magnesium.

Proc. $MgSO_4$:	0,191	0,380	0,569	0,758	1,132
Dichte bei 19,5°:	1,00170	1,00346	1,00526	1,00705	1,01060

Chlorcalcium.

Proc. $CaCl_2$:	0,191	0,381	0,570	0,795	0,947	1,320
Dichte bei 19,5°:	1,00168	1,00317	1,00465	1,00615	1,00765	1,01050

A. Batteli und M. Martinetti[1]) untersuchten die *Dichten* der Gemische von *Naphtalin* und *Paraffin* im festen und flüssigen Zustande und verglichen dieselben mit den nach der Formel $D = \frac{p_1 d_1 + p_2 d_2}{p_1 + p_2}$ berechneten. Sie fanden die in folgender Tabelle niedergelegten Daten, in welchen N = Naphtalin, P = Paraffin ist, δ_t den Unterschied zwischen der berechneten und gefundenen Dichte bei t^0 und L die *gebundene Wärme* vorstellt, die bei constantem Gewicht der Mischung gefunden wurde.

	$1N+0P$	$1N+0{,}25P$	$1N+0{,}5P$	$1N+1P$	$1N+2P$	$1N+3P$	$1N+4P$	$0N+1P$
d_0	1,1787	1,0756	1,0170	0,9425	0,8973	0,9083	0,9070	0,9181
D_0	—	1,1353	1,0918	1,0484	1,0050	0,98325	0,9702	—
δ_0	—	0,0597	0,0748	0,1059	0,1077	0,07495	0,0632	—
d_{18}	1,1748	1,0651	1,0102	0,9352	0,8875	0,8981	0,9001	0,9054
D_{18}	—	1,1299	1,0850	1,0401	0,9952	0,9730	0,9593	—
δ_{18}	—	0,0648	0,0748	0,1049	0,1077	0,0749	0,0592	—
d_{91}	0,9712	0,9322	0,8894	0,8438	0,8068	0,7925	0,7880	0,7590
D_{91}	—	0,9358	0,9005	0,8651	0,8297	0,81205	0,8009	—
δ_{91}	—	0,0036	0,0111	0,0213	0,0229	0,01955	0,0129	—
L	—	16,96	21,18	23,49	25,02	20,62	19,05	—

Hieraus folgt also, dafs bei der Bereitung der Gemische eine Ausdehnung eintritt, die in jeder Reihe zu einem Maximum steigt,

[1]) Ber. (Ausz.) 1887, 193; Ann. Phys. Beibl. 11, 429.

um danach wieder abzunehmen. Je gröſser die Ausdehnung, je gröſser ist auch die *Wärmebindung.* Die *Schmelzwärme*[1]) war kleiner als die mittlere und zwar um so kleiner (bei einem Gemisch einer gegebenen Reihe), je gröſser die Ausdehnung war.

A. Blümcke[2]) hat das früher[3]) für wässerige Lösungen von Kohlensäure angewendete Princip der Bestimmung des *specifischen Gewichts* von *Flüssigkeiten* resp. den dazu dienenden Apparat nunmehr auf Gemische von *Alkohol* und *Kohlensäure* angewendet. Es muſste indeſs wegen der Verschiedenheit der Lichtbrechungsverhältnisse der Wasser-Alkohol-Gemische von denen der zu untersuchenden Flüssigkeiten eine Correctur (für den Spiegelapparat) angebracht werden und zwar gemäſs der bekannten Formel $(n - 1)/d$ = Const., in welcher n das Brechungsverhältniſs und d die Dichte bedeutet. Durch die Werthe von d ergab sich für Kohlensäure: $n = 1{,}213$ bei 4°, $= 1{,}193$ für 17° und $= 1{,}166$ für 25°, und wurden in analoger Weise auch die Brechungsverhältnisse der Mischungen nach der nicht minder bekannten Formel $(N - 1)/D.P = (n_1 - 1)/d_1 . p_1 + (n_2 - 1)/d_2 . p_2$ u. s. w. berechnet. Umgekehrt wie früher verfuhr Er wegen der nicht mehr zu vernachlässigenden Volumzunahme des Alkohols derart, daſs Er zuerst letzteren in das Rohr des Apparates brachte und sodann, nach Schraubenverschluſs, mit dem (gemessenen) Gase völlig auffüllte; durch einen Thermostaten konnte man ferner während der Versuchsdauer die Temperatur constant erhalten. Folgendes waren die Resultate, wie sie sich durch graphische Interpolation aus den Versuchen ergeben; mit p sind die Gewichtsprocente der in der Mischung enthaltenen Kohlensäure angegeben.

---

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 129. — [2]) Ann. Phys. [2] 30, 243. — [3]) JB. f. 1884, 73.

p	0,4° Druck 35 atm.	17° Druck 55 atm.	25° Druck 66 atm.
	Specifisches Gewicht		
0	0,810	0,795	0,790
10	0,826	0,808	0,799
20	0,841	0,822	0,808
30	0,858	0,835	0,818
40	0,874	0,848	0,827
50	0,890	0,859	0,836
60	0,899	0,870	0,845
70	0,916	0,876	0,852
80	0,925	0,877	0,844
90	0,931	0,871	0,830
100	0,934	0,841	0,728

Aus einem Aufsatze von G. Vicentini [1]) über die *Volumänderung* einiger *Metalle* im Momente des Schmelzens ist zu entnehmen, dafs *Wismuth* [2]), welches bei 24° die Dichte 9,804 besitzt, beim Schmelzpunkt im festen Zustande die Dichte 9,68, im flüssigen dagegen 10,01 hat; mithin die Aenderung des *specifischen Gewichts* beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand 3,3 Proc. beträgt. Der Schmelzpunkt des Wismuths ergab sich zu 270,9°, sowie der Ausdehnungscoëfficient zwischen dieser Temperatur und 300° gleich 0,000112, wenn als Einheit das Volum des flüssigen Wismuths beim Schmelzpunkt genommen wurde. Die *Schmelztemperatur* sinkt hiernach für 1 atm. *Druck* um 0,0034°.

Nach N. Beketow [3]) findet in Uebereinstimmung mit einer von Ihm schon früher [4]) aufgestellten Regel (wonach die Contraction bei der Bildung von *Metalloxyden* aus den Elementen der

[1]) Ann. Phys. Beibl. 11, 230. — [2]) Vgl. Nies und Winkelmann, JB. f. 1881, 36 f.; dagegen auch E. Wiedemann, JB. f. 1883, 50 f. — [3]) Ber. (Ausz.) 1887, 189; Chem. Centr. 1887, 449 (Ausz.). — [4]) In der JB. f. 1865, 12 berücksichtigten Abhandlung.

dabei sich abscheidenden *Wärme*menge proportional ist) bei der Verbindung des *Sauerstoffs* mit *Lithium*, *Calcium*, *Magnesium* und *Aluminium*, wobei eine erhebliche Menge Wärme frei wird, nicht minder eine erhebliche Verminderung des *Volums* statt. Mit Zugrundelegung des von Pictet [1]) und Wroblewski [2]) ermittelten specifischen Gewichts des flüssigen Sauerstoffs [0,899 (Wroblewski) bis 0,978 (Pictet), für welche letztere Zahl in der Abhandlung 0,95 steht] resp. des daraus sich ergebenden *Atomvolums* desselben (= 17,5 im Mittel) erhielt Er folgende Daten für die Bildung der oben genannten Oxyde, deren *Bildungswärme* 12000 bis 14000 cal. beträgt.

Metalloxyde	Spec. G.	At.-Vol.	Atomvolum von Metall + O	Spec. G.	At.-Vol.	Contraction
	der Metalle			der Oxyde		
MgO	1,75	13,7	31,2	3,2 — 3,6	11,7	62,0 Proc.
CaO	1,57	25,4	42,9	3,2	17,5	60,0 „
Li_2O	0,58	24(Li_2)	41,5	1,89	16,0	61,4 „
Al_2O_3	2,5	10,0	73,3	3,8 — 4,0	26,0	64,0 „

Das specifische Gewicht des *Lithiumoxyds* = 1,89 [3]) wurde von Beketow aus dessen Bildungswärme und Contraction berechnet, während das Experiment 1,88 ergab; zu letzterem wog Er das Oxyd in Petroleum, das oberhalb 200° siedete, mit Natrium behandelt war und das spec. Gewicht 0,781 zeigte. Aus der Bildungswärme resp. der daraus theoretisch abgeleiteten Contraction (50 bis 55 Proc.) des *Natriumoxyds*, Na_2O, liefs sich für dieses das spec. Gewicht 1,9 bis 2,1 folgern; die directe Bestimmung desselben ergab jedoch 2,314, dem eine Contraction von 58 Proc. entspricht. Dieselbe ist also etwas gröfser als die Bildungswärme fordert. Für die Bestimmung des spec. Gewichts stellte Er das

[1]) JB. f. 1878, 41. — [2]) JB. f. 1883, 75. — [3]) In der Tabelle des vorliegenden Auszugs steht 1,80, während sonst 1,89 steht. Auch ist für das specifische Gewicht 1,89 Proc. (!) angegeben (*F*).

Natriumoxyd derart dar, daſs in ein 300 bis 500 ccm fassendes Glaskölbchen eine dünne Schicht Natriummetall (welches die Wände völlig auskleidete) gegossen und gewogen, sodann Luft hinzugeleitet, abermals gewogen, die zur Bildung von Na_2O nöthige, berechnete Menge Natrium hinzugefügt und geglüht wurde. — *Bleioxyd*, das sich gegenüber den obigen Oxyden mit viel geringerer Wärmetönung bildet, giebt bei seiner Bildung aus den Elementen nur eine Contraction von 31 Proc.

In Fortsetzung der JB. f. 1886, 72 bis 76 mitgetheilten Untersuchungen hat P. Dobriner[1]) über die *Siedepunkte* und *specifischen Volumina* von *Aethern* normaler *Alkohole der Fettreihe* berichtet, welche nach der bekannten Methode aus den Alkoholaten mittelst Jodalkylen dargestellt worden waren. Die Resultate sind in nebenstehender Tabelle niedergelegt, wobei zum Vergleich die von Gartenmeister[2]) untersuchten Ester des gleichen Kohlenstoffgehalts in Berücksichtigung kamen.

Aus nebenstehenden, resp. den von Gartenmeister (l. c.) gewonnenen Daten zog Dobriner zunächst den Schluſs, daſs bei *metameren Aethern* der *Siedepunkt* um so niedriger liegt, je weniger der Kohlenstoffgehalt der beiden Alkyle differirt. Die Methyläther haben den höchsten, die Diäther den niedrigsten Siedepunkt. Die Siedepunktsdifferenz zwischen den *Methyläthern* und *Octyläthern* des nämlichen Alkyls ist ferner um so gröſser, je geringer der Kohlenstoffgehalt des letzteren ist. Die ziemlich regelmäſsige Aenderung beträgt etwa 10° für zwei auf einander folgende Reihen, nachstehender Zusammenstellung gemäſs:

	Siedepunkts-Differenz			Siedepunkts-Differenz	
CH_3OCH_3	196,6	$CH_3OC_8H_{17}$	$C_4H_9OCH_3$	155,4	$C_4H_9OC_8H_{17}$
$C_2H_5OCH_3$	178,4	$C_2H_5OC_8H_{17}$	$C_7H_{15}OCH_3$	129	$C_7H_{15}OC_8H_{17}$
$C_3H_7OCH_3$	168,1	$C_3H_7OC_8H_{17}$	$C_8H_{17}OCH_3$	118,7	$C_8H_{17}OC_8H_{17}$

Bei den *Dialkyläthern* zeigt sich allgemein, daſs die Siedepunktsdifferenzen abnehmen mit wachsendem Kohlenstoffgehalt, und zwar vom Diäthyläther an um ca. 5° für zwei auf einander folgende. Auf Grundlage dieser Gesetzmäſsigkeit berechnete Er

[1]) Ann. Chem. 243, 1 bis 22. — [2]) JB. f. 1886, 72 ff.

Specifische Volumina.

Aether $C_nH_{2n+1}OC_mH_{2m+1}$	Siedep.	Sp. Vol.	Ester $C_nH_{2n-1}O_2C_mH_{2m+1}$ — $n = m$ Sp. Vol.	$n = m$ abs. Diff.	$n = m$ proc. Diff.	$n > m$ Sp. Vol.	$n > m$ abs. Diff.	$n > m$ proc. Diff.	$m > n$ Sp. Vol.	$m > n$ abs. Diff.	$m > n$ proc. Diff.
CH_3-O-C_2H_5	11°	84,0	—	—	—	83,2	—0,8	—1,0	84,6	0,6	0,7
CH_3-O-C_3H_7	38,9	105,1	—	—	—	104,6	—0,5	—0,5	106,2	1,1	1,0
CH_3-O-C_4H_9	70,3	127,2	—	—	—	126,7	—0,5	—0,4	127,6	0,4	0,3
CH_3-O-C_7H_{15}	149,8	194,6	—	—	—	196,2	1,6	0,8	196,7	2,1	1,0
CH_3-O-C_8H_{17}	173	219,8	—	—	—	220,1	0,3	0,1	220,3	0,5	0,2
C_2H_5-O-C_2H_5	34,9	106,1	106,1	0	0	—	—	—	—	—	—
C_2H_5-O-C_3H_7	63,6	127,8	—	—	—	127,7	—0,1	—0,1	128,4	0,6	0,5
C_2H_5-O-C_4H_9	91,4	150,1	—	—	—	150,5	0,4	0,3	150,6	0,5	0,3
C_2H_5-O-C_7H_{15}	166,6	220,8	—	—	—	221,9	1,1	0,5	221,0	0,2	0,1
C_2H_5-O-C_8H_{17}	189,2	246,7	—	—	—	245,9	—0,8	—0,3	245,8	—0,9	—0,4
C_3H_7-O-C_3H_7	90,7 [1]	150,9	149,9	—1,0	—0,6	—	—	—	—	—	—
C_3H_7-O-C_4H_9	117,1	174,4	—	—	—	174,0	—0,4	—0,2	173,2	—1,2	—0,7
C_3H_7-O-C_7H_{15}	187,6	245,6	—	—	—	246,5	0,9	0,4	247,1	1,5	0,6
C_3H_7-O-C_8H_{17}	207	272,4	—	—	—	270,3	—2,1	—0,8	270,5	—1,9	—0,7
C_4H_9-O-C_4H_9	140,9	197,3	197,8	0,5	0,3	—	—	—	—	—	—
C_4H_9-O-C_7H_{15}	205,7	271,3	—	—	—	271,3	0	0	270,2	—1,1	—0,4
C_4H_9-O-C_8H_{17}	225,7	295,7	—	—	—	295,9	0,2	0,1	295,6	—0,1	0
C_7H_{15}-O-C_7H_{15}	261,9	352,7	350,2	—2,5	—0,7	—	—	—	—	—	—
C_7H_{15}-O-C_8H_{17}	278,8	376,8	—	—	—	377,0	0,2	0	376,2	—0,6	—0,2
C_8H_{17}-O-C_8H_{17}	291,7	403,6	404,3	0,7	0,2	—	—	—	—	—	—

[1]) JB. f. 1882, 28 (Zander).

den unbekannten Siedepunkt des *Diamyläthers*, $(C_5H_{11})_2O$, zu 186,1°, sowie denjenigen des *Dihexyläthers*, $(C_6H_{13})_2O$, zu 226,3°. Die Differenz sodann zwischen Methyl- und Aethylverbindungen ist regelmäſsig kleiner als diejenige zwischen den entsprechenden Aethyl- und Propylverbindungen. Ganz allgemein glaubte Er endlich folgern zu können, daſs die Siedepunktsdifferenz zwischen Methyl- und Aethylverbindungen regelmäſsig kleiner sei als diejenige zwischen den entsprechenden Aethyl- und Propylverbindungen, sobald die Alkoholradicale direct an ein Sauerstoffatom gebunden sind (*Alkohole* und *Ester*), während diese Regelmäſsigkeit nicht zutrifft, wenn die Alkoholradicale direct an Kohlenstoff gebunden sind (Aldehyde, Säuren). — Was die *specifischen Gewichte* betrifft, so haben bei *metameren Aethern* die am höchsten siedenden die höchsten, die am niedrigsten siedenden die niedrigsten; die specifischen Gewichte *homologer Aether* wachsen mit steigendem Kohlenstoffgehalt, wenn sie bei 0° verglichen werden; verglichen beim Siedepunkt, nehmen sie dagegen ab. — Vergleicht man endlich die *specifischen Volumina* der *Aether* mit denjenigen der *Ester*, so ergiebt sich, daſs das specifische Volum eines Aethers beinahe völlig zusammenfällt mit demjenigen eines Esters des gleichen Kohlenstoffgehalts; wonach die Regel von Kopp [1]), welche besagt, daſs ein Sauerstoffatom zwei Wasserstoffatome ohne wesentliche Aenderung des Volums vertreten kann, bestätigt wird. Im Uebrigen besitzen unter den *metameren Aethern* die Methyläther, welche den höchsten Siedepunkt haben, das kleinste, die Diäther mit dem niedrigsten Siedepunkt das gröſste specifische Volum. In *homologen* Reihen wachsen die Differenzen im Allgemeinen mit dem Kohlenstoffgehalt; diejenigen zwischen Methyl- und Aethylverbindungen sind jedoch etwas gröſser, als die zwischen Aethyl- und Propylverbindungen. Die specifischen Volumina der Aether endlich sind gröſser als diejenigen der metameren Alkohole [2]) und da sie mit denjenigen der entsprechenden Ester zusammenfallen, sind sie bei den kohlenstoffärmeren Gliedern kleiner als die der normalen Fettsäuren von gleichem

[1]) JB. f. 1854, 21 ff. — [2]) JB. f. 1884, 80 (Zander).

Kohlenstoffgehalt [1]). — Die der Abhandlung beigefügte *Ausdehnungstabelle* zeigt, dafs unter *metameren Aethern* die Methyläther die geringste Ausdehnung besitzen.

Derselbe [2]) veröffentlichte ferner eine Untersuchung über die *specifischen Volumina* der normalen *Alkyljodide*, deren Resultate in folgender Tabelle niedergelegt sind, und zwar nebst den früher beobachteten Daten, resp. dem Mittel aus sämmtlichen Versuchen.

Substanz mit Siedepunkt		Specifische Volumina	Resultate von Anderen	Mittel
Methyljodid . .	42,8°	63,9	64,1 bis 68,3	64,1
Aethyljodid . . .	72,5	85,6	85,6 „ 85,8	85,7
Propyljodid . . .	102,5	106,9	106,5 „ 107,1	106,8
Butyljodid . . .	129,9	128,2	128,6 „ 128,7	128,5
Amyljodid . . .	151,7	150,4	151,2 [3])	150,8
Hexyljodid . . .	177,1	173,8	175,5 bis 178,3	174,7
Heptyljodid . . .	203,8	198,6	—	—
Octyljodid . . .	225,5	222,6	221,9 bis 222,2	222,2

Vergleicht man diese Zahlen mit den von Zander [4]) für Säuren gefundenen, so erscheint das specifische Volum eines Jodids $C_nH_{2n+1}J$ fast so grofs, wie dasjenige einer *Fettsäure* der Formel $C_nH_{2n+1}-COOH$:

n =	1	2	3	4	5	6	7
Jodide:	64,1	85,7	106,8	128,5	151,2	175,5	198,6
Säuren:	63,8	85,7	108,2	129,9	152,6	174,2	197,6

Für die Ausdehnung der obigen Jodide endlich construirte Er eine Tabelle von 10 zu 10 Geraden, woraus hier nur die Zahlen für 0 bis 10° und den Siedepunkten nahe liegenden Temperaturen entnommen werden sollen.

---

[1]) Vgl. JB. f. 1886, 75 (Gartenmeister). — [2]) Ann. Chem. 243, 23 bis 31. — [3]) Berechnet aus den von Lieben und Rossi (JB. f. 1870, 491 ff.) gefundenen Gröfsen für Dichte und Siedepunkt. — [4]) JB. f. 1884, 79 f.

Temperatur	Methyl-jodid	Aethyl-jodid	Propyl-jodid	Butyl-jodid	Amyl-jodid	Hexyl-jodid	Heptyl-jodid	Octyl-jodid
Von 0 bis 10°	1,0118	1,0116	1,0105	1,0098	1,0094	1,0095	1,0091	1,0089
„ 40	1,0505	1,0474	1,0441	1,0417	1,0394	1,0388	1,0371	1,0360
„ 70	—	1,0868	1,0811	1,0765	1,0722	1,0697	1,0664	1,0646
„ 100	—	—	1,1214	1,1134	1,1079	1,1029	1,0979	1,0952
„ 130	—	—	—	1,1516	1,1464	1,1395	1,1324	1,1284
„ 150	—	—	—	—	1,1739	1,1660	1,1574	1,1524
„ 170	—	—	—	—	—	1,1946	1,1843	1,1779
„ 200	—	—	—	—	—	—	1,2287	1,2196
„ 220	—	—	—	—	—	—	—	1,2501

J. Pinette [1]) berichtete über die *Siedepunkte* und *specifischen Volumina* von *Phenolen* und deren *Aethern*, und zwar von (Benzo-) *Phenol*, *Phenol-Methyläther*, *Phenol-Aethyläther*, *Phenol-Propyläther*, *Phenol-Butyläther*, *Phenol-Heptyläther* und *Phenol-Octyläther*; sodann *o-Kresol*, *o-Kresol-Methyl-*, *-Aethyl-*, *-Propyl-*, *-Butyl-*, *-Heptyl-* und *-Octyläther*; *m-Kresol*, *m-Kresol-Methyl-*, *-Aethyl-*, *-Propyl-*, *-Butyl-*, *-Heptyl-*, und *-Octyläther*; *p-Kresol*, *p-Kresol-Methyl-*, *-Aethyl-*, *-Propyl-*, *-Butyl-*, *-Heptyl-* und *-Octyläther*; endlich *Thymol* nebst den Aethern: *Thymol-Methyl-*, *-Aethyl-*, *-Propyl-*, *-Butyl-*, *-Heptyl-* und *-Octyläther*. Folgende Tabelle enthält zunächst die Siedepunkte nebst den Differenzen zwischen den einzelnen Homologen und Isomeren.

Siedepunkte.

Substanz	-OH	Diff.	$-OCH_3$	Diff.	$-OC_2H_5$	Diff.	$-OC_3H_7$	Diff.	$-OC_4H_9$	Diff.	$-OC_7H_{15}$	Diff.	$-OC_8H_{17}$
C_6H_5-	182,9°	—28,6	154,3°	16,0	170,3°	20,2	190,5°	19,8	210,3°	56,5 = 3.18,8	266,8°	16,0	282,8°
$C_6H_4CH_{3(2)}$-	190,8	—19,5	171,3	13,5	184,8	19,3	204,1	18,9	223,0	54,5 = 3.18,2	277,5	15,4	292,9
$C_6H_4CH_{3(3)}$-	202,2	—25,0	177,2	14,8	192,0	18,6	210,6	18,6	229,2	54 = 3.18	283,2	15,7	298,9
$C_6H_4CH_{3(4)}$-	201,8	—26,8	175,0	14,9	189,9	20,5	210,4	19,1	229,5	53,8 = 3.17,9	283,3	14,7	298,0
$C_{10}H_{13}$	231,8	—15,6	216,2	10,7	226,9	16,1	243,0	15,8	258,3	48,4 = 3.16,1	306,7	13,1	319,8
ΣD	48,9		61,9		56,6		52,5		48,0		39,9		37,0
$\Sigma \Delta$		—115,5		69,9		94,7		91,7		267,2 = 3.89,1		74,9	

[1]) Ann. Chem. 243, 32 bis 68.

Die Resultate zeigen, dafs die Siedepunktsdifferenz zwischen Methyl- und Aethyläther erheblich kleiner ist als diejenige zwischen Aethyl- und Propyläther des gleichen Phenols. Vom Aethyläther an nehmen dagegen die Siedepunktsdifferenzen ($\Sigma\Delta$) ab. Die Differenz (ΣD) ferner zwischen dem Phenol- und Thymoläther des gleichen Alkyls ist um so gröfser, je weniger Kohlenstoff das letztere enthält; woraus folgt, dafs die Differenz zwischen dem Methyl- und Octyläther beim Phenol am gröfsten, beim Thymol dagegen am kleinsten ist. Die Orthoverbindungen des Kresols und seiner Ester sieden erheblich niedriger als m- und p-Kresol nebst den entsprechenden Derivaten, während letztere nahezu übereinstimmende Siedepunkte zeigen. — Die *specifischen Volumina* obiger Verbindungen sind ferner in folgender Tabelle niedergelegt.

Specifische Volumina.

	OH	Diff.	$-OCH_3$	Diff.	$-OC_2H_5$	Diff.	$-OC_3H_7$	Diff.	$-OC_4H_9$	Diff.	$-OC_7H_{13}$	Diff.	$-OC_8H_{17}$
C_6H_5-	101.75	23,45	125,2	23,7	148,9	23,1	172,0	23,3	195,3	75,5 = 3 . 25,2	270,8	25,3	296,1
C_6H_4-$CH_{3(2)}$	121.5	24,6	146,1	24,8	170,9	24,1	195,0	23,4	218,4	74,55 = 3 . 24,8	292,5	24,95	317,9
C_6H_4-$CH_{3(3)}$	123,2	24,25	147,45	24,55	172,0	24,2	196,2	24,25	220,45	76,25 = 3 . 25,4	296,7	25,25	321,95
C_6H_4-$CH_{3(4)}$	123,45	24,25	147,7	24,4	172,1	23,9	196,0	24,8	220,8	76,9 = 3 . 25,6	297,7	24,7	322,4
$C_{10}H_{13}$	188,9	25,4	214,3	25,7	240,0	25,5	265,5	23,65	289,15	79,55 = 3 . 26,5	368,7	26,9	395,6
ΣD	87,15		89,1		91,1		93,5		93,85		97,9		
$\Sigma\Delta$		121,96		123,15		120,8		119,4		382,75 = 3.127,6		127,1	

Man erkennt hiernach ähnliche Regelmäfsigkeiten in den specifischen Voluminis als wie in den Siedepunkten, so dafs den constanten Differenzen um CH_2 auch regelmäfsig wachsende Volumdifferenzen entsprechen. Die specifischen Volumina des *Phenols* und seiner Aether stimmen nahezu überein mit denjenigen des normalen *Butylalkohols* resp. dessen Aether, welches folgende Zahlen beweisen:

	-OH	$-OCH_3$	$-OC_2H_5$	$-OC_3H_7$	$-OC_4H_9$	$-OC_7H_{15}$	$-OC_8H_{17}$
C_6H_5	101,75	125,2	148,9	172,0	195,3	270,8	296,1
C_4H_9	101,8	127,2	150,1	174,4	197,3	271,3	295,7

Temp.	$C_{17}H_{28}O$ Thymol-Heptyläther	$C_{18}H_{30}O$ Thymol-Octyläther	C_8H_{10}		
			o-Kresol	m-Kresol	p-Kresol
10°	1,0082	1,0075	1,0093	1,0096	1,0098
20	1,0165	1,0152	1,0189	1,0194	1,0198
130	—	—	—	1,1512	1,1525
140	—	—	1,1598	—	—
300	1,3437	—	—	—	—
310	—	1,3502	—	—	—

W. Lossen [1]) machte zu vorstehenden Beobachtungen eine Reihe von Bemerkungen, aus welchen hier nur die wichtigsten Sätze herausgehoben werden mögen, da die darin tabellarisch zusammengetragenen Daten nichts Neues an sich enthalten. Er schloſs zunächst, daſs, wenn man die Siedepunktsdifferenzen zwischen den (von Dobriner untersuchten) Methyl- und Aethylverbindungen als erste, diejenigen zwischen Aethyl- und Propylverbindungen als zweite Differenz bezeichnet, man sagen kann: Bei *Sauerstoffbindung der Alkyle* ist die erste Differenz kleiner als die zweite, bei *Kohlenstoffbindung* die erste gröſser als die zweite. Daſs dies nicht nur von den oben genannten, sondern von einer gröſseren Anzahl *Aethern* und *Estern* (anorganischer wie organischer Säuren) gilt, zeigte Er an einer Reihe von Beispielen derart, daſs für Sauerstoffbindung unter 64 Fällen nur zwei Ausnahmen beobachtet wurden, während sich allerdings für Kohlenstoffbindung unter 40 Fällen 18 Ausnahmen ergaben, welche letztere Er in der Mehrzahl indeſs auf Versuchsfehler zurückzuführen geneigt ist. — Aus den obigen und von Anderen [2]) untersuchten specifischen Volumen, resp. von Ihm für 0 und 100° berechneten Molekularvoluminen leitete Er ferner den Satz ab, daſs in der gleichen *homologen Reihe* den Differenzen CH_2 oder $n.CH_2$

---

[1]) Ann. Chem. 243, 64 bis 103. — [2]) Siehe namentlich Krafft, JB. f. 1882, 43; f. 1884, 525 f.; f. 1886, 569 f.; sowie Zander, JB. f. 1882, 27 ff.; f. 1884, 79 f.

nahezu, jedoch nicht völlig gleiche *Volumdifferenzen* entsprechen; sodann, dafs auch bei gleicher Temperatur in *heterologen Reihen* für die Differenz *n*.CH_2 meist eine nahezu gleiche Volumdifferenz eintritt. Endlich folgerte Er, dafs der seinerzeit aufgestellte Satz, dafs *metamere Verbindungen* bei den Siedepunkten gleiche Molekularvolumina enthalten, nur für solche Körper eintreffe, deren Structurunterschiede die denkbar geringsten seien. Er empfiehlt demzufolge, dem Vorschlage Horstmann's[1]) gemäfs, die *Molekularvolumina*, behufs der Erkenntnifs allgemeiner Gesetzmäfsigkeiten, bei gleichen Temperaturen mit einander zu vergleichen.

A. Horstmann[2]) gelangte in einer gröfseren Abhandlung über den Einflufs der doppelten und ringförmigen *Kohlenstoffbindung* auf das *Molekularvolum*, welche im Uebrigen nur bekannte Daten enthält[3]), zu der Ueberzeugung, dafs die Volumdifferenzen, die man bei verschiedener Zusammensetzung beobachtet, weit mehr von der Configuration der *Atome* und *Moleküle* abhängt als von dem ungleich grofsen Volum, welches die Masse der Moleküle selbst ausfüllt. Den Beobachtungen von Lossen und Zander[4]) zufolge übt nämlich bei sogenannter ringförmiger Bindung der Zuwachs von H_2 keinen bemerkenswerthen Einflufs auf das Molekularvolum aus, während man eine erhebliche Volumdifferenz (für H_2) findet, sobald man z. B. die Hydrüre der Benzolkohlenwasserstoffe mit ihren entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffen (Benzolhydrür, C_6H_{12}, mit Hexan, C_6H_{14}, u. s. w.) vergleicht; d. h. also, sobald die Ringbindung gesprengt und in eine offene Kette übergegangen ist. Besonders deutlich tritt dies hervor, wenn man die hydrirten Benzolkohlenwasserstoffe mit den Isomeren der Fettreihe zusammenstellt, wobei sich für die Molekularvolumina Differenzen ergeben, wie sie sonst für einen Zuwachs von H_2 ($\pm$ 8) bei Benzolderivaten beobachtet wurden[5]), folgender Tabelle gemäfs.

---

[1]) JB. f. 1886, 77. — [2]) Ber. 1887, 766 bis 781. — [3]) Vgl. namentlich die Untersuchungen von Schiff, JB. f. 1883, 63; f. 1884, 62 ff.; Lossen und Zander, JB. f. 1884, 82 f.; Gartenmeister, JB. f 1886, 72 ff. — [4]) JB. f. 1884, 82 f. — [5]) Daselbst S. 84.

Kohlenwasserstoffe	Mol.-Vol. bei 0°	Differenz	Siedepunkte	Mol.-Vol. beim Siedep.	Differenz	Beobachter
Benzolhydrür . . . C_6H_{12}	110,5	9,5	—	—		Beilstein (Handbuch)
Hexylen . . . . . . C_6H_{12}	120,0		—	—		do.
Toluolhydrür . . . C_7H_{14}	126,6	9,3	97°	141,8	13,0	Lossen
Heptylen . . . . . C_7H_{14}	135,9		—	154,8		Beilstein (Handbuch)
Isoxylolhydrür . . . C_8H_{16}	143,3	8,2	118°	164,8	12,4	Lossen
Octylen . . . . . . C_8H_{16}	151,5		123°	177,2		Schiff
Xyloltetrahydrür . . C_8H_{14}	135,1	7,0	—	—		Beilstein (Handbuch)
Octin . . . . C_8H_{14}	142,1		—	—		do.

Aus vorstehenden und in der Abhandlung an *Aminen* und *Nitrilen* noch vermehrten Beispielen würde allgemein zu folgern sein, dafs die ungesättigten Verbindungen mit *ringförmiger* Atomkette ein beträchtlich kleineres *Molekularvolum* besitzen, als diejenigen mit offener Kette und mehrfacher Bindung der Atome. Es steht dies im Zusammenhang mit der von Brühl [1]) erkannten Beeinflussung der Atombindung auf die *Molekularrefraction*, wie das folgende Beispiel für *Cymol* gegenüber *Hydronaphtalin* lehrt:

	Molekularvolum bei 0°	Molekularvolum beim Siedep.	Molekularrefraction
Cymol	151,2	184,5	45,50
Hydronaphtalin . .	140,1	171,2	43,12

In diesem Falle ist der Unterschied erheblich, sowie darauf zurückzuführen, dafs das Cymol eine ringförmige Bindung weniger und dafür eine Doppelbindung mehr enthält als das Naphtalinhydrür; es hat deshalb sowohl gröfseres Molekularvolum als gröfsere Molekularrefraction wie letzteres. — Die Auflösung einer Doppelbindung scheint übrigens bei den Siedepunkten keinen erheblichen Einflufs auf die Raumerfüllung auszuüben [2]).

[1]) In der JB. f. 1886, 293 erwähnten Abhandlung. — [2]) Vgl. Horstmann in dem JB. f. 1886, 77 besprochenen Aufsatze.

F. Neubeck[1]) bestimmte das *Molekularvolum* einer Reihe von *aromatischen Verbindungen* bei ihren Siedepunkten unter vermindertem Druck, und zwar benutzte Er dazu die Methode resp. den Apparat von Ramsay[2]), an welchem Loth. Meyer Verbesserungen anbrachte. Hiernach bestand er im Wesentlichen aus einem oben verschlossenen Glasröhrchen von $2^1/_2$ ccm Inhalt, an welchem unten eine lange, das Röhrchen überragende, nach oben gebogene Capillare angeschmolzen war. Die Flüssigkeit, deren Molekularvolum bestimmt werden sollte, kam nunmehr in ein Siedekölbchen mit weitem Halse und aufwärts gebogenem Ansatzrohr (zur Verbindung mit einem Rückflufskühler), welches mit einem Druckregulator, sowie mit der Wasserluftpumpe in Verbindung stand. Das oben erwähnte Röhrchen wird mit Hülfe eines Nickeldrahtes durch den Kork des Siedekölbchens, durch welchen zugleich ein Thermometer geht, eingeführt. Um dasselbe mit der kochenden Flüssigkeit zu füllen, läfst man zunächst die Spitze der Capillare in dieselbe, welche zuvor durch Sieden unter vermindertem Druck luftfrei gemacht war, wiederholt eintauchen, indem man zugleich wiederholt auspumpt und von Neuem Luft zuläfst, sowie endlich erwärmt, wodurch das letzte Luftbläschen aus dem Röhrchen entweicht. Wenn nunmehr der gewünschte Druck mit Hülfe des Regulators hergestellt ist, wird das Röhrchen mit dem Draht in die Höhe gezogen und dasselbe innerhalb der Dämpfe des Kochgefäfses erhitzt, bis die Temperatur der Flüssigkeit gleich derjenigen der Dämpfe ist, wonach man vorsichtig (bei erstarrenden Körpern) erkalten läfst. Endlich wurde der Ausdehnungscoëfficient des Glases in Berücksichtigung gezogen. Aus den im Original für durchschnittlich zwölf verschiedene Drucke beobachteten Daten sollen hier nur diejenigen für den niedrigsten, den mittleren, sowie Atmosphärendruck gegebenen tabellarisch zusammengestellt werden. Untersucht wurden im Uebrigen: *Benzol*, *Mononitrobenzol*, *Anilin*, *Toluol*, *o-Mononitrotoluol*, *o-Toluidin*, *m-Mononitrotoluol*, *m-Toluidin*, *p-Mononitrotoluol*, *p-Toluidin*, *o-Xylol*, *m-Xylol*, *p-Xylol*, *p-Mononitro-m-xylol* und *p-Monoamido-m-xylol*.

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 649 bis 666. — [2]) JB. f. 1879, 43 f.

Substanz	Absol. Druck in mm auf 0° reducirt	Siedepunkt in Graden des Luftthermometers	Spec. Gew. gegen Wasser von 4°	Molekularvolum
Benzol	174,9 mm	40,1°	0,85716	90,79
	450,1	64,1	0,83101	93,64
	760,4	79,9	0,81297	95,72
Mononitrobenzol	149,1	150,7	1,07134	114,57
	454,2	189,4	1,03059	119,10
	759,8	208,2	1,00713	121,88
Anilin	156,1	130,9	0,92256	100,62
	446,2	162,6	0,89233	104,03
	760,3	183,1	0,87356	106,27
Toluol	144,8	61,2	0,82664	111,04
	454,1	93,4	0,79494	115,47
	760,5	110,8	0,77694	118,14
o-Mononitrotoluol	142,6	160,0	1,02509	133,36
	446,5	197,7	0,98388	138,96
	761,4	219,8	0,96032	142,37
o-Toluidin	150,6	142,7	0,89397	119,47
	462,3	178,4	0,86064	124,09
	761,0	199	0,84320	126,66
m-Mononitrotoluol	156,2	171,0	1,01158	135,15
	454,3	207,8	0,97227	140,62
	762,0	228,5	0,94914	144,04
m-Toluidin	145,6	149,0	0,88528	120,64
	452,0	185,0	0,85121	125,47
	759,1	203,0	0,83351	128,13
p-Mononitrotoluol	155,3	177,5	1,00668	135,81
	446,8	213,0	0,96812	141,22
	760,0	239,0	0,94342	144,92
p-Toluidin	137,6	143,0	0,88313	120,93
	449,5	181,0	0,84858	125,85
	760,4	201,5	0,82995	128,68
o-Xylol	147,2	90,4	0,81449	129,85
	446,0	123,8	0,78188	135,26
	759,2	142,5	0,76569	138,12
m-Xylol	148,2	88,8	0,80588	131,24
	449,2	120,5	0,77483	136,49
	761,6	139,1	0,75685	139,74
p-Xylol	148,2	86,9	0,80215	131,85
	447,1	119,2	0,77292	137,15
	759,2	138,4	0,75303	140,45
p-Mononitro-m-xylol	126,6	176,0	0,98667	152,78
	439,0	218,0	0,94078	160,18
	759,5	244,0	0,91634	164,45
p-Monoamido-m-xylol	147,4	159,5	0,86651	139,37
	465,7	197,0	0,83473	144,68
	760,6	218,0	0,81436	148,30

Allgemein ergiebt sich zunächst aus obiger Tabelle, dafs das Molekularvolum (wie nicht anders zu erwarten) viel weniger rasch wächst als die Dampfspannung. Eine (im Original durch Curvenconstruction durchgeführte) eingehendere Vergleichung zeigt ferner, dafs das Volum aller, eine Verbindung bildenden Componenten mit zunehmendem Drucke wächst; weshalb es an sich fraglich erscheinen kann, ob die Regelmäfsigkeiten, die bei Vergleichung der Molekularvolumina unter Atmospärendruck sich finden, auch unter jedem beliebigen Druck gelten [1]. Jedoch fand Neubeck, obiger Tabelle gemäfs, dafs je nach der „Stellung“, welche die substituirenden Gruppen am Benzolkern einnehmen, der Einflufs derselben auf das Molekularvolum der Verbindungen verschieden ist. Tritt die substituirende Gruppe in Parastellung zu einer schon vorhandenen, so ist ihr Einflufs etwa so grofs wie beim Eintritt ins Benzol, aber erheblich gröfser als bei der Bildung der Metaverbindungen und bei diesen wieder gröfser als bei den Orthoderivaten. Mithin kann, was sich auch allgemein ergiebt, die Darstellung des *Volums einer Verbindung* als Summe der Volumina seiner Bestandtheile nicht streng richtig sein. Nichtsdestoweniger erhalten sich, hiervon (d. h. der relativen Stellung der Substituenten) abgesehen, die Beziehungen völlig, also die Differenzen z. B. zwischen Benzol und Toluol, Nitrobenzol und Benzol, Anilin und Benzol, wenn die Körper unter verschiedenen *Drucken* mit einander verglichen werden. Bei 200 mm ist nachgewiesener Mafsen die Differenz: Toluol-Benzol = 20,9, Nitrobenzol-Benzol = 24,3 und Anilin-Benzol = 10,2, während sie bei 450 mm sind: Toluol-Benzol = 21,9, Nitrobenzol-Benzol = 25,5 und Anilin-Benzol = 10,4. Endlich stellte sich beim Vergleich der *Metameren* heraus, dafs das Volum der Paraderivate gegenüber den Meta- und Orthoverbindungen den gröfsten Werth besitzt, dasjenige der letzteren den geringsten, während die Metaverbindungen den mittleren besitzen. Dies tritt in folgender Tabelle deutlich hervor, worin die Molekularvolumina für 200, 450 und 760 mm angegeben sind:

[1] Vgl. Bartoli, JB. f. 1886, 78 und dagegen Kopp, daselbst 79.

Molekularvolumina.

Substanz	Differenz	Absoluter Druck von 200 mm	Differenz	Absoluter Druck von 450 mm	Differenz	Absoluter Druck von 760 mm
p-Xylol		133,3		137,2		140,45
m-Xylol	0,8	132,5	0,7	136,5	0,69	139,76
o-Xylol	1,4	131,1	1,3	135,2	1,64	138,12
p-Mononitrotoluol .		137,0		141,3		144,92
m-Mononitrotoluol *)	0,7	136,3	0,7	140,6	0,90	144,02
o-Mononitrotoluol .	1,4	134,9	1,6	139,0	1,67	142,35
p-Toluidin		122,3		125,9		128,68
m-Toluidin	0,5	121,8	0,5	125,4	0,58	128,10
o-Toluidin	1,2	120,6	1,4	124,0	1,46	126,64

*) Im Original steht m-Nitrobenzol (Druckfehler? NB.)

Die von J. A. Groshans [1]) aufgefundenen Gesetzmäfsigkeiten zwischen *Siedepunkt*, *Dichte* und *Atomgewicht*, deren Ausdruck das sogenannte Gesetz der *Densitätszahlen* ist, hat Derselbe [2]) nunmehr an einer Reihe von Beispielen *organischer Verbindungen*, $C_p H_q O_r$, weiter entwickelt und durchgeführt. Er fand insbesondere auch Seine Constante *Tn/a* (in welcher *T* dann natürlich nicht den Siedepunkt, sondern entsprechende andere Wärmegrade bezeichnet) wieder bei den Beobachtungen für Schmelzpunkt [3]), Verbrennungswärme [4]), latente Verdampfungswärme und latente Schmelzwärme. Da im Uebrigen die erörterten, zur Ableitung der Gesetzmäfsigkeit dienenden Zahlen nur Bekanntes enthalten, so kann hier nicht näher auf die umfangreiche Abhandlung eingegangen werden.

W. Ramsay und Sydney Young [5]) wendeten sich in einer Correspondenz gegen die von Wroblewski [6]) aufgestellten so-

[1]) JB. f. 1882, 34; f. 1884, 46 f.; f. 1885, 48 ff., 51 f. — [2]) Des combinaisons chimiques, $C_p H_q O_r$, et des nombres de densité des elements par J. A. Groshans, Berlin, Friedländer und Sohn, 1887, 83 Seiten. — [3]) Siehe auch JB. f. 1885, 148. — [4]) Siehe JB. f. 1886, 175. — [5]) Phil. Mag. [5] 23, 547 (Corresp.). — [6]) JB. f. 1886, 62 f.; lies daselbst Wroblewski statt Wroblewsky.

genannten *Isopyknen*, welche die Curve der gleichen *Dichte* resp. den Gleichgewichtszustand zwischen Temperatur und Druck in Bezug auf die gleiche Dichte zum Ausdruck bringen. Sie sind der Meinung, dafs die von Letzterem zu Hülfe genommene Sarrau'sche Gleichung nur angenähert richtig sei und erörtern Sie im Uebrigen noch andere Unzulänglichkeiten, sowie Wroblewski's Ansichten über den *kritischen Punkt*, mit welchen Sie Sich nicht einverstanden erklären, indem Sie an die Definition dieser *Temperatur* durch Ramsay [1]) erinnern.

An einer anderen Stelle machten Dieselben [2]) darauf aufmerksam, dafs Ihre Untersuchungen über *Aethylalkohol*, *Methylalkohol* und *Aethyläther* den Zusammenhang zwischen dem *flüssigen* und *gasförmigen* Zustande der Materie, welchen Wroblewski (s. oben) in den Isopyknen findet, in einer einfachen Gleichung zwischen *Druck* und *Temperatur* darstellen lassen, welche lautet: $p = b\,T - a$, und in der a und b Constanten, sowie T die absolute Temperatur vorstellt. Dies ist eine einfache Modification von Boyle's (Gay-Lussac's) Gesetz, da bei niederen Drucken, also gröfserem Volum, a sich mehr und mehr der Null nähert, während b kleiner wird und endlich gleich der Gröfse c aus der bekannten Formel $p = c\,T/v$. Bessere Resultate noch liefert die Gleichung $p = \frac{R\,T}{v - b} - \frac{a}{T\,v^n}$, welche sich dem von van der Waals [3]) gegebenen Ausdruck nähert und in der R, b und a die gleiche Bedeutung wie in letzterem haben.

Die Abhandlung von S. v. Wroblewski [4]) über den Zusammenhang zwischen dem *gasförmigen* und *flüssigen* Zustande der Materie durch die *Isopyknen* ist auch an einem anderen Orte [5]) erschienen.

J. J. Thomson [6]) wendete Sich gegen eine Kritik von W. Ostwald [7]) über Seine [8]) Untersuchungen, betreffend die chemischen Verbindungen der *Gase*.

[1]) JB. f. 1880, 41 f. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 42, 3. — [3]) JB. f. 1880, 61 f. — [4]) JB. f. 1886, 62 f.; lies daselbst Wroblewski statt Wroblewsky. — [5]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 94, 257. — [6]) Phil. Mag. [5] 23, 379. — [7]) Siehe Dessen „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“ 2, 745. — [8]) JB. f. 1884, 87.

R. v. Helmholtz [1]) hat Seine [2]) Versuche über *Dämpfe* und *Nebel*bildung unter dem Titel: Versuche mit einem Dampfstrahl, fortgesetzt. Speciell *chemisch*-physikalisches Interesse haben auch jetzt diese Versuche noch nicht gewonnen, da es sich wesentlich um die Erklärung der Bildung von Nebeln aus Dämpfen handelt, und wurden zu dem Ende die Einwirkung der Elektricität, der Flamme und der Flammengase auf ausströmenden Dampf untersucht. Allgemein stellte sich heraus, dafs das Verhalten des Dampfstrahls (hauptsächlich in Bezug auf die Bildung von Nebeln) wesentlich durch Staub und Störungen des *chemischen Gleichgewichts* [3]) in der Atmosphäre beeinflufst wird.

Ch. J. Baker [4]) prüfte die Absorptionsfähigkeit der *Kohle* [5]) für *Gase* resp. die bis dahin minder berücksichtigte Frage [6]), ob die letzteren aus der Kohle als solche oder in Verbindung mit Kohlenstoff daraus entweichen. Zu dem Zwecke wurde *Sauerstoff* gewählt und wurde die damit imprägnirte Kohle zunächst 1) bei 0°, dann 2) bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt, endlich 3) bei 100° und 4) darüber hinaus erhitzt. In den ersten drei Fällen war die Absorptionstemperatur —15°, im vierten Falle 12°, und zwar wurde in einer Serie dieser Experimente der verwendete Sauerstoff resp. die Kohle getrocknet, in einer anderen nicht resp. befeuchtet. Die Ausführung der Operation geschah im Uebrigen innerhalb eines Rohres von Hartglas, das an einem Ende zugeschmolzen und am anderen zu der Dicke eines Federkiels ausgezogen war. Um das Rohr, nachdem gereinigte Kohle eingeführt war, von etwa dieser anhängenden Gasen zu befreien sowie zu trocknen, brachte Er dasselbe mit einem an beiden Enden ausgezogenen, Phosphoranhydrid enthaltenden zweiten Rohre in Verbindung, welches letztere zu einer Luftpumpe, für die spätere Evacuirung des ersteren, führte. Derart wurden Kohle und Rohr durch Erhitzen und Auspumpen von Feuchtigkeit und Beimengungen befreit. Zur späteren Füllung des die Kohle ent-

---

[1]) Ann. Phys. [2] 32, 1. — [2]) JB. f. 1886, 91. — [3]) JB. f. 1885, 18 f. — [4]) Chem. Soc. J. 51, 249. — [5]) Vgl. Hunter, JB. f. 1865, 45; f. 1867, 87; f. 1868, 47. — [6]) Vgl. Smith, JB. f. 1863, 89 f., sowie Reichardt 1855, in den JB. nicht übergegangen.

haltenden Rohres mit dem Gase (Sauerstoff) liefs Er letzteres entweder mit Hülfe einer durch Gummischlauch angesetzten Pipette direct in dasselbe (vorher zugeschmolzene) eintreten oder das Gas mufste zunächst Schwefelsäure und sodann das mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte Rohr passiren. Je nach der Modification des Versuchs stand dabei das Absorptionsrohr in Wasser oder einer Kältemischung; die Absorption dauerte gewöhnlich eine Stunde lang und fand unter Atmosphärendruck statt. Im Uebrigen war die verwendete Kohle entweder von *Buxbaumholz* oder *Thierkohle*, welche durch successive Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure (Digestion), Chlor (Erhitzen bei höherer Temperatur), sowie, nach möglichster Entfernung des letzteren durch Erwärmen an der Luft, wiederum mit Chlorwasserstoffsäure (Kochen) und endlich mit Kalihydrat (Erhitzen im evacuirten Rohr) gereinigt worden war. — Die nach Obigem erhaltenen Resultate, welche sich auch auf Versuche der Einwirkung von Kohle auf *Wasserdampf* allein bezogen, sind die folgenden: Feuchter *Sauerstoff*, welcher von Kohle im Vacuum absorbirt wurde, während einer Stunde bei — 15°, wird weder bei 0° noch bei 12° als solcher, oder in Kohlenstoff-Bindung abgegeben; bei 100° läfst diese Kohle lediglich *Kohlensäure* entweichen, und zwar etwa das Siebenfache an Volum der verwendeten reinen Kohle. Dagegen bildet sich weder freier Sauerstoff, noch auch Kohlenoxyd oder Kohlensäure bei gleicher Temperatur, wenn der Sauerstoff trocken von trockener Kohle absorbirt worden war; im Gegentheil entweicht in diesem Falle das Gas erst bei 450° und zwar nicht als solches, sondern hauptsächlich als *Kohlenoxyd* neben wenig Kohlensäure. Wasserdampf allein giebt bei der Digestion mit Kohle bei 100° weder Kohlenmono- noch -dioxyd. — Es verbrennt demzufolge *Kohle* direct zu Kohlenoxyd, wenn sie mit trockenem Sauerstoff auf hohe Temperatur erhitzt wird.

St. Gniewasz und Al. Walfisz [1]) stellten Versuche an über die *Absorption von Gasen* durch *Petroleum*. Dazu diente eine Hempel'sche Gasbürette [2]), welche durch eine biegsame Blei-

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 70. — [2]) JB. f. 1885, 1892.

capillare mit dem Absorptionsgefäfs verbunden war. Letzteres bestand aus einem Glascylinder mit 50 resp. 100 ccm Inhalt, welcher an beiden Enden mit Glashähnen versehen war. Zu dem Versuche liefsen Sie das sorgfältig getrocknete und unter Luftabschlufs abgekühlte Petroleum in das evacuirte Gefäfs eintreten, während die Bürette mit dem zu prüfenden Gase durch eine seitliche Abzweigung zwischen ihr und dem Verbindungsrohr gefüllt wurde. Die Absorption geschah sodann nach Ausgleichung von Volum und Druck durch Hinzubringen von 20 ccm Petroleum zum gemessenen Gase und Schütteln damit und zwar innerhalb eines Wasserbades zur Aufrechterhaltung einer constanten Temperatur. Ist V_0 das durch Division mit $(1 + 0{,}00367\,t)$ auf 0° reducirte Gasvolum, welches in der Bürette abgesperrt war, V_0' das nach dem Versuch verbliebene und v_0 das dem Volum des ausgelassenen Petroleums entsprechende Gasvolum (beide auf 0° reducirt), so ist $V_0 + v_0 - V_0'$ dasjenige des absorbirten Gases. Dividirt man dieses durch das Volum des Petroleums, so erhält man den Absorptionscoëfficienten β des Gases. Bei der Schnelligkeit der Ausführung ist eine Barometerablesung nicht erforderlich. In folgender Tabelle sind die Versuchsresultate für die Temperaturen 10 und 20° niedergelegt und zugleich die Absorptionscoëfficienten für Wasser beigefügt.

	Absorptionscoëfficienten für Petroleum			Wasser
	bei 20°	bei 10°	Verhältnifs	bei 20°
Wasserstoff	0,0582	0,0652	1,12	0,0193
Stickstoff	0,117	0,135	1,15	0,0140
Sauerstoff	0,202	0,229	1,13	0,0284
Stickoxydul	2,11	2,49	1,18	0,670
Acthylen	0,142	0,164	1,15	0,149
Kohlendioxyd	1,17	1,31	1,12	0,901
Kohlenoxyd	0,123	0,134	1,09	0,0231
Methan	0,131	0,144	1,10	0,0350

Man ersieht hieraus, dafs die Absorptionscoëfficienten für Petroleum, mit Ausnahme von Aethylen, sämmtlich gröfser sind als für Wasser; es ist deshalb unthunlich, wenn man, wie hin und wieder empfohlen wurde, *Flüssigkeiten* gegen den Zutritt der Luft durch Petroleum zu schützen versucht.

T. Ihmori[1]) hat in einer Fortsetzung der Untersuchungen von Warburg und Ihmori[2]) Versuche angestellt über die Aufnahme des *Wasserdampfs* durch feste Körper. Aus den eingehenden Bestimmungen mögen hier folgende Daten Platz finden, die in der untenstehenden Tabelle verzeichnet sind, in welcher $d.10^6$ die Dicke der aufgenommenen Wasserschicht in Milliontel Centimetern bedeutet, oder die per Quadratcentimeter auf die Substanzen niedergeschlagene Wassermenge in Milliontel Gramm.

Substanzen:	*Messing*,	*Stahl*,	*Nickel*,	*Siegellack*,	*Achat* *),	*Bergkrystall* **)
$d.10^6$	0,27	0,61	0,98 bis 1,0	31,0	56,2 bis 164	0,3 bis 6,2

Substanzen:	*Platin* ***),	*Jenenser Glas* ****): a) Spec. Gew. = 2,58;	b) Spec. Gew. = 2,78;	c) Spec. Gew. = 2,59
$d.10^6$	0 bis 1,22	0,64 bis 3,30	0,59 bis 2,28	0,35 bis 3,99

*) Je nach Herkunft und Aussehen. **) Die geringere Zahl nach vorhergehender Behandlung mit Wasser. ***) Wenn vorher mit Leder abgerieben oder geglüht, fast keine oder keine Wasseraufnahme. ****) Die geringere Zahl, wenn vorher mit siedendem Wasser behandelt wurde.

Hiernach wird auf blanken Metallen nur wenig oder kein Wasser niedergeschlagen; sehr wenig auch auf Bergkrystall; ferner dürfte Achat als *Wage*balken zu vermeiden sein; als Material für Normal*gewichte* scheint Platin selbst den Vorzug vor Bergkrystall zu besitzen; Anwendung von Siegellack (oder Schellackfirnifs) zum Schutze messingener Wagebalken ist unvortheilhaft; vielmehr würde sich empfehlen, die Metalltheile des Balkens überall womöglich zu platiniren, zumal es sich zeigte, dafs theilweise oxydirte Metalloberflächen verhältnifsmäfsig viel Wasser aufnehmen.

Die Abhandlung von J. Setchénoff[3]) (Setschenow) über die Vermehrung des Absorptionscoëfficienten der *Kohlensäure* durch *Salzlösungen* ist auch in ein anderes Journal[4]) übergegangen.

C. Puschl[5]) schrieb eine mathematisch-physikalische Abhandlung über das Verhalten der *Gase* zu den Gesetzen von

[1]) Ann. Phys. [2] 31, 1006 bis 1014. — [2]) JB. f. 1886, 158. — [3]) JB. f. 1886, 111. — [4]) Ann. Phys. Beibl. 11, 79 aus Petersb. Acad. Mem. 34. — [5]) Monatsh. Chem. 8, 327 bis 337.

Mariotte und Gay-Lussac, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann.

Ein Aufsatz Desselben[1]) über das Verhalten des *Wasserstoffs* zum Mariotte'schen Gesetz ist ebenfalls theoretisch-physikalischen Inhalts.

Eine Abhandlung von E. Natanson[2]) über die Abkühlung der *Kohlensäure* bei ihrer Ausdehnung erlaubt keinen Auszug.

P. de Heen[3]) führte in einem Aufsatze über das Gesetz, welches die Zusammendrückbarkeit der *Gase* beherrscht, aus, dafs zwar das Mariotte'sche Gesetz streng gültig sei, dafs aber doch, wenn man den *Molekülen* ein bestimmtes Volum zuschreibe, man den Erfahrungen gemäfs sagen müsse, dafs diese Gesetzmäfsigkeit sich nicht auf das Totalvolum, sondern auf das *intramolekulare Volum* erstrecke. Diese Voraussetzung würde sich völlig mit der kinetischen Theorie der Gase decken, nach welcher sich bekanntlich der Druck durch die Anzahl der Stöfse der Moleküle gegen die feste Wand der Gefäfse in der Zeiteinheit darstellt. Bezeichnet man daher mit P den auf einem Gase lastenden Druck, mit V das Volum desselben, sowie mit v denjenigen Theil des Volums, welcher den Molekülen zukommt, so läfst sich als erste Annäherung schreiben: $P(V-v)/P_0(V_0-v) = 1$; wobei P_0 und V_0 den Anfangsdruck resp. das Anfangsvolum darstellen. Man kann aus letzterem Grunde auch V_0 sowie $P_0 = 1$ setzen und erhielte dann als einfachere Gleichung : $P(V-v) = 1$, mit Hülfe deren man eine Vorstellung vom Werthe v gewinnen könnte. v würde sein: $v = (PV - 1)/P$. Nimmt man nun mit Natterer[4]) an, dafs z. B. der *Stickstoff* unter 2750 atm. auf $^1/_{705}$ seines Volums (unter Normaldruck) comprimirt werde, so berechnet sich unter Einführung dieses Werthes für P (resp. V) $v = (3{,}908 - 1)/2750 = 0{,}001057$; für *Wasserstoff*, welcher unter 2790 atm. sich auf $^1/_{1008}$ Volum zusammenzieht, der Werth $v = (2{,}767 - 1)/2790 = 0{,}000633$; end-

---

[1]) Monatsh. Chem. 8, 374. — [2]) Ann. Phys. [2] 31, 502 bis 526. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] 14, 46. — [4]) JB. f. 1851, 59; f. 1854, 87; siehe auch Budde, JB. f. 1874, 20.

lich für *Sauerstoff*, dessen Comprimirung bis auf 13,54 atm. versucht war, und dann $^1/_{657}$ seines ursprünglichen Volums einnahm: $\varepsilon = (2{,}061 - 1)/1354 = 0{,}000783$; sämmtlich Werthe, die nur eine erste Annäherung vorstellen. Um nunmehr das Mariotte'sche Gesetz corrigirt zu schreiben, mufs man in die Gleichung neben dem äufseren Druck P einen Druck Π einführen, welcher den Anziehungen der *Moleküle* auf einander entspricht; es würde hiernach lauten: $(P + \Pi)(V - v) = 1$. Um Π zu bestimmen, setzt man $\Pi = (1 - PV + Pv)/(V - v)$, welche Gleichung, wenn man darin für v die obigen Werthe substituirt, uns die *Anziehungskraft* (*Affinität*) der einzelnen Moleküle gäbe. Angenommen, die gegenseitige Anziehung der letzteren sei umgekehrt der Entfernung n oder gleich $n/3 = m$ des Volums und es würde ein anderer Werth von Π, welcher einem anderen Volum V' entspräche, eingesetzt, so würde man haben: $\Pi_c = \Pi(V/V')^m$, worin Π_c den neuen von Π repräsentirte. Führt man diesen Werth Π_c in die obige Gleichung $(P + \Pi)(V - v) = 1$ ein, welche zur Berechnung von v zu schreiben ist $v = (PV + \Pi V - 1)/(P + \Pi)$, so müssen natürlich V und P entsprechende Werthe gegeben werden und man erhält einen neuen Werth von v, welcher zur Berechnung von Π_c nach der obigen Formel für Π dient, mithin eine zweite Annäherung giebt. Durch Wiederholung dieser Operationen gelangt man also zu möglichst angenäherten Werthen für Π und v. Um endlich noch P für einen correspondirenden dritten Werth von V zu berechnen (nach Bestimmung des Werthes von Π_c), dient ebenfalls die obige Gleichung $(P + \Pi)(V - v) = 1$, welche giebt $P = [1 - \Pi(V - v)]/(V - v)$. — Nimmt man, den heutigen Beobachtungen zufolge, für Gase $n = 5$, resp. $m = 1{,}666$ an und bedient man sich im Uebrigen der Resultate von Natterer (l. c.), so erhält man für *Sauerstoff* und *Stickstoff* folgende, tabellarisch zusammengestellte Daten:

Volum	Π in atm.	P		PV	
		berechn.	beobacht.	berechn.	beobacht.
Sauerstoff; $v = 0{,}00102$.					
1,000	0,01319	0,988	—	0,988	—
0,01	28,33	83,0	—	0,830	—
0,00666	55,65	121,7	—	0,810	—
0,00500	89,9	163,9	—	0,819	—
0,00333	176,5	256,4	—	0,854	—
0,00250	285,3	383,0	—	0,957	—
0,00200	371,4	648,9	650	1,298	1,300
0,001808	484,2	785,0	795	1,419	1,437
0,00154	640,5	1290,0	1300	1,984	2,000
Stickstoff; $v = 0{,}001105$.					
1,000	0,006111	0,995	—	0,995	—
0,02	4,136	48,76	—	0,975	—
0,01428	7,241	68,68	—	0,981	—
0,0100	13,13	99,39	100	0,993	1,00
0,00333	83,75	366,00 (?)	338	1,218 (?)	1,125
0,00200	191,70	914,00	912	1,828	1,824
0,001666	259,60	1446,00	1562	2,409	2,602
0,001428	335,80	2730,00	2750	3,898	3,908

Aus obigen Tabellen geht auch, und zwar in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Amagat[1]) hervor, dafs das Maximum der Compressibilität für *Sauerstoff* bei ca. 130 atm. liegt (Amagat fand: 100 m Quecksilberdruck); bei Stickstoff tritt ein solches Maximum nicht deutlich hervor, obschon es eins zu haben scheint[2]). Was den *Wasserstoff* betrifft, welcher kein Maximum aufweist[3]), so kann dieses Factum dem Umstande zugeschrieben werden, dafs die Werthe von Π stets sehr gering sind. Diejenigen von v, welche man erhält, indem $\Pi = 0$ gesetzt

1) JB. f. 1879, 70 f. — 2) Amagat, daselbst, 71. — 3) Daselbst.

wird, sind bei erheblich wachsendem P fast gleich, im Mittel $= 0{,}000628$; man kann also sagen, dafs bei Normaldruck Π unterhalb 0,000628 atm. liegt.

F. Melde [1]) beschrieb sehr zweckmäfsige Versuche mit engen Glasröhren (*Capillarröhren* von 2 mm innerem Durchmesser und enger), welche unter partieller Füllung mit Quecksilber dazu dienen können, das Mariotte'sche (Boyle'sche) *Gesetz* zu bestätigen resp. zu erläutern, als *Capillarbarometer* zu fungiren, sowie die Geschwindigkeit des Ausströmens der *Gase* zu demonstriren. Für letztere Versuche wurden Luft und Leuchtgas verwendet.

J. Chappuis und Ch. Rivière [2]) haben die Compressibilität des *Cyans*, welche Regnault früher unvollständig gemessen, genauer bestimmt und zwar zwischen 0 und 30°, sowie unter einem Druck von 1 bis 4 atm. Die Veränderung der *Dichte* d mit dem Druck p kann hiernach durch folgende Formel ausgedrückt werden: $d = Ap\,(1 + \alpha p + \beta p^2)$ und wurden in Folge dessen die Coëfficienten A, α und β berechnet. Diese ändern sich nun ziemlich lebhaft mit der Temperatur, wie folgende Tabelle zeigt, welche für den Druck p in m Quecksilber berechnet wurde.

Temperatur	A	α	β
0°	10 462	0,0252	0,00365
7,55	10 162	0,0248	0,00270
16,55	9 837	0,0237	0,00170
27,62	9 457	0,0225	0,00090

Die Differenz zwischen den berechneten und gefundenen Werthen von d betragen einige Zehntausendstel und erreichen sehr selten $^1/_{1000}$. — Hieran anschliefsend setzten Sie Ihre [3]) Untersuchungen über die *Brechungsindices* des *Cyans* fort, wesentlich um zu erfahren, ob die Refraction von der *Temperatur* besonders beeinflufst werde. Sie berechneten zu dem Zwecke den Quotienten $\partial(n - 1)/\partial p$, sowie hieraus $\partial d/\partial p$ für die folgenden

[1]) Ann. Phys. [2] 32, 659. — [2]) Compt. rend. 104, 1433. — [3]) JB. f. 1886, 290.

Temperaturen, wenn zugleich der Druck in bestimmter, gleichmäfsiger Weise zunahm, und fanden die Mittelwerthe:

T	0°	9,50°	14,00°	25,00°	35,00°
$\frac{\partial d}{\partial p}$ (Mittelwerthe)	3565	3555	3565	3564	3556

Es erhellt hieraus, weil man bei dem Quotienten keine regelmäfsige Veränderung bemerkt, dafs mithin die bekannte Gröfse (specifisches *Brechungsvermögen*) $(n - 1)/d$ nicht nur unabhängig vom Druck, sondern auch von der Temperatur ist, so dafs dieser Ausdruck eine wahre Constante, selbst für die leicht zu verflüssigenden Gase, als *Cyan* und *Kohlensäure* [1]) vorstellt; wogegen der ebenfalls gebräuchliche Werth $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)d$ dieser wahren Constanz entbehren dürfte.

F. Isambert [2]) untersuchte zur Erörterung der Constitution von *Gaslösungen* (*Ammoniak* und *schwefliger Säure*) die *Compressibilitätscoëfficienten* derselben, sowie diejenigen von *Wasser*, *Chlorwasserstoffsäure*, *Alkohol* und *Aethyläther*. Der dazu dienende Druck*apparat* ist im Original ausführlich beschrieben; er bestand im Wesentlichen aus einem Messingcylinder, in welchen ein gläsernes *Piëzometer* von 130 ccm Inhalt eingeführt werden konnte und der oben mit kleinen Oeffnungen für Kolbenstange, Thermometer, sowie zur Einführung der Lösungen versehen war. Mit dem Apparat liefs sich ein Druck von 40 bis 50 atm. hervorbringen, der während mehrerer Stunden constant zu erhalten war. Die Capillarrohre der zwei zur Benutzung kommenden Piëzometer waren ferner derart fein getheilt, dafs das Volum einer der Eintheilungen resp. $^1/_{25457}$ (Piëzometer A) und $^1/_{15471}$ (Piëzometer B) des Gesammtvolums betrug. Die kleinsten Aenderungen der Temperatur veränderten daher auch das Volum sehr bemerkenswerth. Folgendes waren die Resultate, worin μ den Compressibilitätscoëfficienten bedeutet.

---

1) JB. f. 1886, 290. — 2) Compt. rend. 105, 375.

[illegible]asser	Ammoniak		Chlorwasserstoff-säure
	330 *l* Gas zu 1 *l* Flüssigk.	140 *l* Gas zu 1 *l* Flüssigk.	(250 *l* Gas zu 1 *l* Säure)
[illegible] μ = 0,0000440	bei 21,5° μ = 0,0000376	bei 20,4° μ = 0,0000387	b. 20,5° μ = 0,0000366
[illegible] μ = 0,0000446	„ 22,5° μ = 0,0000385	„ 21,0° μ = 0,0000387	„ 19,6° μ = 0,0000362
	„ „ μ = 0,0000382	„ 22,2° μ = 0,0000392	„ „ μ = 0,0000369 *)
	„ 21° μ = 0,0000381		

[illegible]fl. Säure [illegible]hol. Lösung [illegible] Gas zu 1 *l*	1) Aethyläther 2) Alkohol	Ammoniakalischer Aether	Ammoniakalischer Alkohol (87 *l* in 1 *l*)
[illegible] μ = 0,0001024	1) b. 21,5° μ = 0,000183	bei 21° μ = 0,000183	b. 19,1° μ = 0,0001078
[illegible] μ = 0,0001041	2) „ 19° μ = 0,0001076	„ 22° μ = 0,000185	„ 18° μ = 0,0001063
[illegible] μ = 0,0001028		„ „ μ = 0,000186	„ 19,7° μ = 0,0001073 *)

*) Bei geringerer Compression.

Es scheint hieraus hervorzugehen, dafs eine einfache Gas*lösung* im Allgemeinen gegen Druck sich wie das Auflösungsmittel verhält, da z. B. eine Auflösung von schwefliger Säure in Alkohol, ferner eine ätherische wie alkoholische Lösung von Ammoniak fast den gleichen Compressibilitätscoëfficienten wie Aether resp. Alkohol allein zeigten. Dem gegenüber scheinen allerdings Lösungen von *Ammoniak* resp. *Chlorwasserstoff* in Wasser wirkliche *Verbindungen* zu repräsentiren, da sie beide geringere Compressibilitätscoëfficienten als Wasser allein zeigten und zudem die concentrirtere Lösung von Ammoniak etwas niedrigere Zahlen als die verdünntere gab. — Ausführlicher sind obige Mittheilungen an einem anderen Orte [1]) erschienen.

Anschliefsend an obige Versuche hat Derselbe [2]) auch die Compressibilitätscoëfficienten der Lösungen von *Aethylamin* bestimmt, namentlich zum Vergleich mit denjenigen der Ammoniak-

[1]) Ann. chim. phys. [6] 12, 538. — [2]) Compt. rend. 105, 1173.

lösungen. Der Coëfficient des reinen Amins ergab sich, und zwar für Temperaturen zwischen 5 und 7°, sowie Drucke von 8 bis 45 atm. im Mittel gleich 0,000120. Bei der Mischung gleicher Volume der Verbindung und Wasser trat unter beträchtlicher Wärmeentbindung eine Contraction ein, ungefähr gleich $^{7}/_{100}$ des Gesammtvolums der einzelnen Componenten. Für die Mischung resp. Lösung ergab sich sodann der Compressibilitätscoëfficient = 0,0000425 (zwischen 4 und 6° resp. 13 bis 50 atm.), während das Mittel aus den einzelnen Bestandtheilen (für Wasser siehe oben) etwa 0,000082 hätte betragen müssen. Es wurde nunmehr eine verdünntere Lösung verwendet, welche in 1 Liter 93 Liter Aethylamingas enthielt (die obige, aus gleichen Theilen Wasser und Amin bestehende, enthält 185,8 Liter Gas in 1 Liter Flüssigkeit); diese besafs den Compressibilitätscoëfficienten 0,0000342 für Temperaturen von 8 bis 11° und Drucke von 11 bis 44 atm. Es trat also noch eine Verringerung des Coëfficienten ein, ein Resultat, welches offenbar zeigt, dafs die concentrirtere Lösung noch unverbundene Moleküle Aethylamin enthält. Es verhält sich also die wässerige Aethylaminlösung genau wie wässeriges Ammoniak, d. h. wie eine chemische Verbindung, deren Coëfficient der Compressibilität unterhalb desjenigen für Wasser liegt. Die Bildung einer chemischen Verbindung liefs sich auch schon aus der oben erwähnten Contraction bei der Mischung herleiten. Die dabei frei werdende *Lösungswärme* hat Derselbe gemessen; Er fand für 1 g-Mol. flüssiges *Aethylamin*, gelöst in mehr als 2 Litern Wasser bei 8°, eine Entbindung von 6250 cal. Diese Zahl ist ungefähr die Hälfte der von Berthelot[1]) gefundenen für die Lösungswärme des gasförmigen Aethylamins (= 12910 cal.), so dafs also dessen *Verdampfungswärme* (= 6650 cal.) dieser (d. h. für den flüssigen Körper) fast gleich und positiv wäre.

J. Bertrand[2]) gab eine Formel für die Maximaltension des *Wasserdampfs*, deren Entwickelung hier nicht gebracht werden kann, und welche lautet: $p = G \frac{T^{79,623}}{(T + 126,37)^{88,578}}$. In dieser

[1]) JB. f. 1880, 133. — [2]) Compt. rend. 105, 389.

bedeutet T die absolute Temperatur und p den Druck. Zur Bestimmung der Constante G macht man $T = 373^0$ und mithin $p = 760$, wonach $log\ G = 34{,}21083$ wird. Die nach dieser Formel berechneten Zahlen stimmten mit den bekannten Regnault'schen ziemlich gut überein, doch ist zu bemerken, daſs sie bei niederen Temperaturen ($T = 243^0$ bis $T = 313^0$) sowohl wie bei höheren (oberhalb des Siedepunkts, also oberhalb $T = 373^0$) durchweg höhere Daten giebt.

Gegenüber dem Resultat von Fischer [1]) — wonach die Tension der gesättigten *Dämpfe* über flüssigem *Wasser* und *Benzol* nicht identisch ist mit derjenigen über festem Benzol resp. *Eis* bei deren Schmelzpunkt — führten W. Ramsay und S. Young [2]) Folgendes aus, in einem Aufsatze, betitelt: Einfluſs der Veränderung von flüssigem und festem Zustande auf den *Dampfdruck*. Sie erinnerten zunächst daran, daſs Sie selbst [3]) den Unterschied der Dampfdrucke über flüssiger und fester Substanz für gleiche Temperaturen hervorgehoben haben, allein nicht für deren Schmelztemperatur. Sodann aber führten Sie aus, daſs das Fischer'sche Resultat mit dem zweiten Satze der mechanischen Wärmetheorie in Widerspruch stehe, daſs jedoch andererseits die von Diesem gebrauchten Constanten zur Berechnung der Dampfdrucke für die festen Verbindungen bei niederer Temperatur Resultate ergäbe, welche mit Seinen Messungen durchaus nicht in Uebereinstimmung sich befänden. Z. B. berechnet sich der Dampfdruck des *Benzols* bei -8^0 zu 13,51 mm, während Fischer ihn zu 14,2 mm fand. Wird jedoch zur Berechnung der Constanten aus den Ergebnissen des Letzteren die Formel von Biot: $p = a - b\,\alpha^t + c\,\beta^t$ (oder für kleinere Drucke die vereinfachte: $p = a + b\,\alpha^t$) benutzt, so zeigt sich, daſs die Anomalie, d. h. die Nichtcoïncidenz der Dampfdrucke bei der Temperatur des Schmelzpunktes, nicht mehr besteht. Dies wurde für die früher [4]) von Ihnen untersuchten Substanzen (Wasser, Benzol und *Essigsäure*, als feste und flüssige Körper, ferner für flüssiges und

[1]) JB. f. 1886, 91 f. — [2]) Phil. Mag. [5] 23, 61. — [3]) JB. f. 1884, 181 f. — [4]) Daselbst und JB. f. 1886, 97 ff.

festes *Brom* sowie *Jod*) gefunden. Aus der im Original gegebenen Curve der Dampfdrucke des flüssigen *Benzols* berechneten Sie für die Formel $p = a + b\alpha^t$ die Constanten: $a = 4{,}72452$, $\log b = 0{,}5185950$, $\log \alpha = 1{,}996847125$ (b negativ). Es zeigte sich zudem, dafs die berechneten Werthe mit denjenigen von Fischer für 0 bis 6° sehr gut übereinstimmten. Um aus diesen für die flüssige Substanz gegebenen Daten diejenigen von festem Benzol für die Temperatur $(t - 1)^0$ zu berechnen, stellten Sie die Gleichung auf: p (bei $t - 1) = P_t - (P'_t - P'_{t-1} \left(\frac{V_{t-1/2} + F_{t-1/2}}{V_{t-1/2}}\right)$, in welcher P gleich dem Dampfdruck der festen, P' gleich demjenigen der flüssigen Substanz ist, V die Verdampfungswärme des flüssigen, F die Schmelzwärme des festen und t die Temperatur des flüssigen und festen Körpers vorstellt. Zur Feststellung der hierzu nöthigen *Verdampfungswärme* des flüssigen Benzols benutzten Sie die Formel von Regnault: $H = a + bt + ct^2$, weil die Bestimmung von Schiff[1]) nur die Verdampfungswärme des Benzols beim Siedepunkt betrifft. Die Constanten der Regnault'schen Formel sind: $a = 109$, $b = 0{,}24429$ und $c = -0{,}0001315$. Für die specifische Wärme des flüssigen Benzols verwendeten Sie die Formel und Constanten von Schiff[2]). Was endlich die *specifische Wärme* des festen *Benzols* betrifft, so wurde hierfür die von Fischer[3]) gegebene Zahl $c' = 0{,}319$ cal. benutzt. Die folgende Tafel giebt unter D die Dampfdrucke für (flüssiges und festes) Benzol, welche nach Biot resp. der obigen Gleichung von Ramsay und Young gefunden wurden, unter A die aus den Dampfdrucken des flüssigen Benzols berechneten Werthe, unter B die nach Fischer's Formel und Constanten berechneten, sowie unter C die nach Fischer's Constanten, aber mit Anwendung von Biot's Formel gefundenen Gröfsen; woraus sich deutlich der Unterschied beider Methoden ergiebt.

---

[1]) JB. f. 1886, 204 f. — [2]) Daselbst, S. 191 f. — [3]) Daselbst, S. 93.

Dampfdrucke (p) des Benzols.

Temperatur	*A* mm	*B* mm	*C* mm	*D* mm
5,58°	35,89	35,62	35,85	35,86
4,58	33,52	33,36	33,62	33,39
3,58	31,27	31,42	31,50	31,07
2,58	29,13	29,54	29,50	28,90
1,58	27,08	27,73	27,61	26,85
0,58	25,14	25,97	25,82	24,94
− 0,42	—	24,28	24,14	23,14
1,42	—	22,65	22,55	21,46
2,42	—	21,09	21,06	19,89
3,42	—	19,59	19,66	18,41
4,42	—	18,15	18,33	17,04
5,42	—	16,77	17,09	15,75
6,42	—	15,45	15,92	14,56
7,42	—	14,20	14,82	13,44
8,42	—	13,01	13,79	12,40
9,42	—	11,89	12,82	11,43
10,42	—	—	—	10,53
11,42	—	—	—	9,69
12,42	—	—	—	8,91

Berechnet man aus diesen Daten die *Schmelzwärme* des festen Benzols, und zwar aus dem Werth dp/dt beim Schmelzpunkt, der Formel gemäfs: $[dp/dt$ (fest)$]/[dp/dt$ (flüssig)$] = (V + F)/V$, in welcher V die Verdampfungswärme beim Schmelzpunkt und F die gesuchte Schmelzwärme vorstellt, so erhält man $F = 35{,}4$ cal., während Fischer[1]) 30,085 cal. fand.

H. Lescoeur[2]) mafs die Maximaltensionen von *essigsaurem Natrium* mit Wasser, indem Er 1) letzteres bei gewöhnlicher Temperatur mit dem krystallisirten Salze, $C_2H_3NaO_2 . 3H_2O$,

---

[1]) JB. f. 1886, 92 f. — [2]) Compt. rend. 104, 60; Bull. soc. chim. [2] 47, 155.

zusammenbrachte, 2) das entwässerte und geschmolzene Salz damit übergoſs und endlich 3) die Massen 1) und 2) bis zur völligen Lösung erhitzte und wieder erkalten lieſs. Er fand auf die Art, daſs das feste Salz, $C_2H_3NaO_2 + 3{,}12\,H_2O$, die gleiche Dampftension (12,4 mm bei 20°) zeigte, wie das zum Theil verflüssigte $C_2H_3NaO_2 + 3{,}75\,H_2O$, sowie das gänzlich verflüssigte, $C_2H_3NaO_2 + 9{,}25\,H_2O$. Die Tension des gänzlich verflüssigten Salzes, d. h. der Lösung, nimmt ab, wenn man ihr eine wachsende Menge von wasserfreiem Salze hinzufügt und zwar fast proportional derselben, wie folgende Tabelle lehrt:

Menge des wasserfreien Salzes auf 100 Thle. Wasser	Spannungsverminderung bei 20°	
	gemessen	berechnet
5,7	0,6	0,55
10,9	1,0	1,0
24,7	2,5	2,5
42,3	4,2	4,1
55,44	5,5	5,3
66,65	6,5	6,3
90,16	8,7	8,7
103,9	10,1	10,0
121,63	11,7	11,7

Hiernach wäre zu schlieſsen, daſs das in Auflösung befindliche Salz im wasserfreien Zustande vorhanden wäre. — Das normale Hydrat, $C_2H_3NaO_2 . 3\,H_2O$, liefert beim Entwässern folgende Dampfspannungen, wonach sich annehmen läſst, daſs das Natriumacetat keine anderen Hydrate bildet.

Temperatur	15°	20°	30°	40°	50°
Spannung in mm	2,4	4,4	10,5	20,6	35,3

Endlich ist zu merken, daſs die partiell gelösten Massen von $C_2H_3NaO_4 + 0{,}16\,H_2O$ resp. + 2,68, resp. + $3{,}12\,H_2O$ eine Tension von 6,1 bis 6,7 mm besitzen, welche einer gesättigten Lösung des wasserfreien Salzes entspricht.

F. M. Raoult[1]) brachte eine Arbeit über die Gesetzmäſsigkeiten, betreffend die *Dampfspannung* von *Auflösungsmitteln.* Die

[1]) Compt. rend. 104, 1430.

molekulare Dampfspannungs-Verminderung (= K) einer Lösung, d. h. die relative Spannungsabnahme, welche 1 g-Molekül Substanz in 100 g einer flüchtigen Flüssigkeit hervorbringt, berechnet sich mittelst der Formel $[(f-f')/fP].M$[1]), in welcher f die Tension des reinen Lösungsmittels, f' diejenige der Lösung, P das Gewicht der gelösten Substanz in 100 g Lösung und M das Molekulargewicht dieser Substanz bedeutet; jedoch unter der Voraussetzung, dafs die relative Spannungsverminderung $(f-f')/f$ proportional der Concentration ist. Diese Proportionalität besteht allerdings, allein nur in verdünnten Lösungen und nicht sonderlich genau. Es wurden deshalb für die vergleichenden Studien Lösungen genommen, welche 4 bis 5 Mol. Substanz in 100 Mol. Lösungsmittel enthielten; die Versuchstemperatur war ferner derart gewählt, dafs die Dampfspannung des letzteren ca. 400 mm betrug, und wurden die Messungen 15 bis 45 Minuten nach Einwirkung des Röhreninhalts, unter Constanz der Temperatur, vorgenommen. Die zur Verwendung kommenden Flüssigkeiten waren: *Wasser*, *Phosphorchlorür*, *Schwefelkohlenstoff*, *Tetrachlorkohlenstoff*, *Chloroform*, *Amylen*, *Benzol*, *Methyljodid*, *Aethylbromid*, *Aethyläther*, *Aceton* und *Methylalkohol*. In Wasser wurden gelöst: Rohrzucker, Traubenzucker, Weinsäure, Citronensäure und Harnstoff, welche Körper sämmtlich die gleiche molekulare Spannungsverminderung gaben: $K = 0{,}185$. In den anderen der obigen Lösungsmittel löste Er nicht minder möglichst wenig flüchtige Substanzen, als: Terpentinöl, Naphtalin, Anthracen, Kohlenstoffsesquichlorid, Salicylsäure-Methyläther, Benzoësäure-Aethyläther, Antimonchlorür, Quecksilberäthyl; ferner Benzoësäure, Valeriansäure, Trichloressigsäure, sowie endlich Thymol, Nitrobenzol und Anilin. Hierbei zeigte es sich, dafs allgemein zwei Werthe für ein Lösungsmittel gefunden wurden, von denen der eine (Normalwerth) das Doppelte des anderen betrug. Diese *normale* Spannungsverminderung wird stets durch Auflösung der einfachen *Kohlenwasserstoffe*, deren *Chlorderivate*, sowie durch die *Ester* erzeugt; die *anomale* dagegen fast immer durch die *Säuren*.

---

[1]) JB. f. 1886, 114; dieser JB., Raoult, S. 122.

Häufig finden sich aufserdem Lösungsmittel, in welchen alle Substanzen die gleiche molekulare Spannungsverminderung erzeugen: z. B. *Aethyläther* und *Aceton*. Endlich stellte es sich beim Vergleich der Spannungserniedrigungen für Wasser und *Benzol* als Lösungsmittel heraus, dafs sie ein bestimmtes Verhältnifs zur molekularen Erniedrigung ihres *Erstarrungspunktes* [1]) zeigen; für Wasser ist dasselbe gleich 1:100, für Benzol gleich 1:60, beinahe $^1/_{20}$ (? *F.*). In folgender Tabelle sind die Molekulargewichte *M'* der Auflösungsmittel, der oben erörterte Ausdruck *K* und endlich *K/M'* verzeichnet, welcher letztere also diejenige Spannungserniedrigung anzeigt, welche 1 Mol. Substanz in 100 Mol. Auflösungsmittel giebt.

Auflösungsmittel	*M'*	*K*	*K/M'*
Wasser	18	0,185	0,0102
Phosphorchlorür	137,5	1,49	0,0108
Schwefelkohlenstoff	76	0,80	0,0105
Tetrachlorkohlenstoff	154	1,62	0,0105
Chloroform	119,5	1,30	0,0109
Amylen	70	0,74	0,0106
Benzol	78	0,83	0,0106
Methyljodid	142	1,49	0,0105
Aethylbromid	109	1,18	0,0109
Aethyläther	74	0,71	0,0096
Aceton	58	0,59	0,0101
Methylalkohol	32	0,33	0,0103

Aus diesen Zahlen wäre mithin das Resultat zu entnehmen, dafs ein Molekül fester *organischer Substanz* beim Auflösen in 100 Mol. irgend einer flüchtigen Flüssigkeit die Dampftension der letzteren um eine bestimmte, in der Nähe von 0,0105 liegende Constante erniedrigt; eine Gesetzmäfsigkeit, welche derjenigen über den Erstarrungspunkt der Lösungsmittel [2]) analog ist.

[1]) JB. f. 1882, 71; f. 1884, 121 f. — [2]) Daselbst.

Derselbe[1]) machte eine Bemerkung über eine Formel von van't Hoff[2]) bezüglich der *Dampftension* von *Lösungen*: $PV = 845 . iT$, worin P den osmotischen Druck, V das Volum einer, 1g-Molekül Substanz enthaltenden Lösung, T die absolute Temperatur und i einen unter Umständen mit der Natur des Lösungsmittels und der gelösten Substanz variirenden Coëfficienten bedeutet. i ist aufserdem definirt durch die Gleichung: $i = 101 . m/M . \Delta$, in welcher m das Molekulargewicht des gelösten festen Körpers, M dasjenige des Lösungsmittels und Δ die relative Spannungsverminderung[3]) bedeutet, welche 1 g Substanz in 100 g Lösungsmittel hervorruft. i soll ferner *allgemein* von der Natur des Lösungsmittels unabhängig sein und der Einheit ziemlich nahe kommen, es soll auch zur Berechnung der Erniedrigung des *Erstarrungspunktes* von *Lösungen*[4]) dienen. Raoult fand nun, dafs, wenn $i = 1$ in die zweite der obigen Gleichungen eingeführt wird, man also schreiben kann: $^1/_{101} = m/M . \Delta$, eine Gröfse ($^1/_{101} = 0{,}0099$) erhalten wird, welche der oben S. 114 erwähnten Constante (0,0105) fast gleich ist. Identificirt man sie damit, so würde sich daraus ergeben, dafs der obige Quotient KM/f', die eigentliche *molekulare Spannkraftserniedrigung*, gleich der Constante $^1/_{101} = 0{,}0099$ wäre. — Nach van't Hoff ist ferner die Erniedrigung α des Erstarrungspunktes, hervorgerufen von 1 Mol. Substanz in 100 Mol. Lösungsmittel, gleich $\alpha = 0{,}02 . T^2/L . i$, worin T die absolute Erstarrungstemperatur des Lösungsmittels und L dessen latente molekulare Schmelzwärme bedeutet. Bezeichnet man nun mit β den Ausdruck $i/101$, so ergiebt sich das Verhältnifs zwischen der Erniedrigung des Gefrierpunktes (α) und der Spannkraftserniedrigung (β) der gleichen Lösung: $\alpha/\beta = 0{,}02 . T^2/L . 101$; womit also gesagt ist, dafs es für alle *Lösungen*, die mittelst des gleichen Lösungsmittels bereitet sind, ein constantes Verhältnifs giebt zwischen der molekularen Gefrierpunktserniedrigung und der molekularen Spannkraftserniedrigung. Der numerische Werth von α/β läfst sich erhalten, indem man in der letzteren

[1]) Compt. rend. 105, 857. — [2]) Aus den Abhandlungen der schwedischen Akademie, 1886; in den JB. nicht übergegangen. — [3]) JB. f. 1886, 114. — [4]) JB. f. 1882, 71; f. 1884, 121 f.; f. 1885, 97.

Gleichung für T die Zahl 273 und $L = 1430$ setzt; man hat dann $\alpha/\beta = 104{,}8$; eine Zahl, die sich nicht erheblich von der Goldberg'schen (= 105)[1], sowie der von Kolacek (= 104,5)[2] unterscheidet.

G. J. W. Bremer[3]) beschrieb einen *Apparat* zum Zwecke der Messung der Differenz zwischen der Maximal*tension* des *Dampfes* einer *Salzlösung* und derjenigen des Wasserdampfes, den Er *Differential-Tonometer*, dagegen J. H. van't Hoff[4]) zweckmäfsiger *Differential-Tensimeter* nennt. Bremer sprach sich, da schon Tammann[5]) gegenüber den älteren Methoden der Messung der Dampftensionen von Lösungen einen besonderen Apparat hierfür construirt hatte, gegen dessen Zuverlässigkeit aus. Nach Seiner (Bremer's) Methode läfst man zur Untersuchung der Spannungsdifferenz die Dämpfe der Salzlösungen wie diejenigen des Wassers auf je einen Schenkel eines U-Rohres streichen, welches mit Olivenöl gefüllt ist und das man evacuirt hat. Der nunmehr entstehende Niveau-Unterschied des Oeles dient zur Berechnung der Druckdifferenzen, die natürlich geeignet reducirt werden müssen. Bezeichnet man nämlich mit p (in Millimetern) den Anfangsdruck der Luft in den Gefäfsen (für Salzlösung resp. Wasser) bei t^0, so wird er für T^0 gleich q, wenn $q = p\,(1 + \alpha T)/(1 + \alpha t)$ und α den Ausdehnungscoëfficienten der Luft bedeutet. Setzt man t allgemein gleich 0^0, so wird $q = p\,(1 + \alpha T)$. Sei ferner das Luftvolum im Ballon A, welcher die Salzlösung enthält, nebst Abzugsrohr gleich V und dasjenige in dem mit Wasser gefüllten Ballon B, ebenfalls nebst Abzugsrohr, gleich V'; das Luftvolum, um welches sich der eine Schenkel des U-Rohrs, welcher zum Wasserbehälter führt, vermehrt, und welches das Oel darin herabdrückt, gleich v'; dasjenige, welches aus dem Gefäfs mit der Salzlösung in den anderen Schenkel tritt, wobei das Oel steigt, gleich v; endlich die Dampftension der Salzlösung gleich P und diejenige des Wassers gleich

---

[1]) JB. f. 1870, 45 f. — [2]) Ann. Phys. [2] 15 (1882); in den JB. nicht übergegangen. — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 6, 122 bis 136. — [4]) Daselbst, S. 121. — [5]) JB. f. 1885, 93 f.

P' — so wird der Druck der Luft in A gleich $q.V/(V-v)$, derjenige in B gleich $q.V'/(V'-v')$ und man erhält die Druckdifferenz h (in Quecksilbereinheiten) dem Ausdruck gemäfs: $P+q.V/(V-v)+h=P'+q.V'/(V'+v')$. Hieraus ergiebt sich $P'-P=h+q\cdot\frac{v'V+vV'}{(V-v)(V'-v')}$, und, da v und v' wegen ihrer minimalen Gröfse gegenüber V und V' im Quotienten vernachlässigt werden können, $P'-P=h+q.(v'V+vV')/(VV')$. Trägt man endlich Sorge, dafs $V=V'$ ist, so kommt die Endgleichung (1): $P'-P=h+q(v+v')/V$. Man kann jedoch noch eine Vereinfachung dadurch eintreten lassen, dafs die zwei Schenkel der U-Röhre völlig cylindrisch und von gleichem Durchmesser genommen werden. Dann ist $v+v'$ proportional der Niveau-Differenz der Oelsäulen l, daher $v+v'=cl$, wenn c das Volum der Einheit der Röhrenlänge bedeutet. Wenn h ferner diejenige Quecksilbersäule (bei 0°) vorstellt, welche der Oelsäule l das Gleichgewicht hält, δ die Dichte des Oeles bei der Beobachtungstemperatur (T) und D diejenige des Quecksilbers bei 0° anzeigt, so ist $h=l.\delta/D$ und es erhält die obige Gleichung (1) die Form (2): $P'-P=l(\delta/D+q.c/v)$. — Statt des U-Rohrs läfst sich noch zweckmäfsiger für das Tonometer ein System von vier gleichen verticalen, unten horizontal verbundenen Röhren anwenden, an welchem Horizontalrohr (14,5 cm lang) ein Glashahn sich befindet, während die einzelnen Verticalröhren (welche eine verticale Länge von 64 cm haben) zu einer oben umgebogenen Spitze (7 cm lang; die Gesammtlänge der Röhren betrug 75 cm) auslaufen. Hierdurch können sie, und zwar mittelst einer Paste aus gleichen Theilen Vaseline und Wachs, in Glaskölbchen (von 100 ccm Inhalt), die oben conisch erweitert sind und gleichen Durchmesser haben, eingekittet werden. Im Uebrigen wird der gesammte Apparat in einen eisernen Behälter eingeschraubt, innerhalb dessen der Versuch stattfindet. Zur Ausführung des letzteren müssen Ballon und Röhren zu gleicher Höhe mit Wasser (oder Salzlösung) resp. Oel gefüllt sein. Mit dem Apparat, der im Original noch weiter durch Zeichnung und dergleichen erläutert ist, wurden Versuche für *Chlorcalcium* in

Lösung angestellt, wobei sich zeigte, dafs das von Rüdorff[1]) gefundene Gesetz, welches aussagt, dafs der *Erstarrungspunkt* einer *Lösung* proportional der Concentration (nach Rüdorff gefriert nur das Wasser) sei, sich mit ihrer *Dampfspannung* nicht in Uebereinstimmung befand. Bremer fand nämlich, dafs die Lösung von wasserfreiem Salz, $CaCl_2$, keine Proportionalität der Dampfspannung mit dem Gehalt zeigte, während diese allerdings für das wasserhaltige Salz, $CaCl_2 . 6 H_2O$, [2]) zu Tage trat.

G. Tammann [3]) hat Seine [4]) Untersuchungen über die *Dampftension* von *Lösungen* sehr ausführlich mit erheblichen Ergänzungen in einer gröfseren Abhandlung niedergelegt, welche durch viele Tabellen sowie Tafeln erläutert ist. Die sehr umfangreiche Arbeit (172 Folioseiten) erlaubt einen Auszug nicht und kann hier demzufolge nur allgemein bemerkt werden, dafs die eingehende Untersüchung sich nicht nur mit den früher aufgeführten Lösungen *anorganischer Salze* (denen eine Reihe von solchen der Schwermetalle hinzugefügt wurde) befafst, sondern auch die *Salze* einer Reihe von *Fettsäuren*, von *fetten* und *aromatischen Aminen*, die *anorganischen* und *Säuren* der Fettreihe, das *benzol*- und *phenolsulfosaure Baryum*, sowie ein *Glycosid* (*Salicin*) und endlich *Çolloïde* zum Gegenstande der Prüfung hat. Die wesentlichsten Schlufsfolgerungen der Arbeit sind früher schon hervorgehoben.

Derselbe [5]) hat den Einflufs geringer Beimengungen auf die *Dampfspannungen* von *Flüssigkeiten* untersucht, und zwar namentlich gegenüber der von Wüllner und Grotrian [6]) vertretenen Meinung, wonach eine bestimmte Maximaltension der Dämpfe nicht existiren soll, vielmehr die Tension einer reinen Substanz abhängig sei von der Menge der Flüssigkeit, die mit dem Dampfe in Berührung trete. Tammann machte es sich demgemäfs zur Aufgabe, nachzuweisen, dafs genügend gereinigte Substanzen diese Erscheinungen nicht zeigen und somit die Ur-

---

[1]) JB. f. 1861, 56; f. 1862, 20; f. 1871, 32 ff.; siehe dagegen auch de Coppet, JB. f. 1871, 26 f. — [2]) Vgl. Wüllner, JB. f. 1860, 47. — [3]) Memoires de l'académie imperiale de St. Petersbourg [7] 35, Nr. 9, 1887. — [4]) JB. f. 1885, 93 ff. — [5]) Ann. Phys. [2] 32, 683. — [6]) JB. f. 1880, 51 f.

sache der abnormen Vorgänge Verunreinigungen der betreffenden Flüssigkeiten seien. Dieses gelang Ihm im Verein mit Beobachtungen über die Compression oder Dilatation des Dampfes, welche Operationen die Unterschiede der Tensionen verringern; eine Erscheinung, die von der einerseits bewirkten Anreicherung (bei der Compression) der Dämpfe mit flüchtigen Lösungsbestandtheilen, sowie der andererseits (bei der Dilatation) vollführten Entziehung dieser Bestandtheile herrührt. Die nach der Dampfraumverkleinerung im Manometer vorhandenen gröfseren Tensionen verringern sich sodann, allerdings manchmal erst nach Verlauf mehrerer Stunden; die nach einer Vergröfserung des Dampfraums bewirkten kleineren Tensionen nehmen umgekehrt zu, innerhalb einer Dauer von 15 Minuten. — Zur Ausführung der Versuche wurde die zu untersuchende Flüssigkeit direct in das mit Quecksilber gefüllte Rohr destillirt, derart, dafs die Dämpfe zuvor mit einer wasserentziehenden Substanz in Berührung kamen. Die sonstigen, noch in Anwendung kommenden einzelnen Manipulationen müssen im Original nachgelesen werden. Untersucht wurden: *Wasser*, *Aethyläther*, *Schwefelkohlenstoff*, *Benzol*, *Aethylalkohol*, *Methylalkohol*, *Chloroform* und *Essigsäure*. Für Wasser ergab sich (als reinste Materie) vor Allem, dafs die Tensionen unabhängig von der Menge der mit dem Dampfe in Berührung kommenden Flüssigkeit sind; es erscheint demnach nur für *Wasser* eine exacte Bestimmung der Dampftensionen möglich, denn es zeigte sich, in Uebereinstimmung mit dieser Hypothese, dafs bei in gleicher Weise gereinigten folgenden Präparaten verschiedener Darstellung der Unterschied der Tensionen betrug:

Aethyläther	3,5 mm	Aethylalkohol	0,3 mm
Schwefelkohlenstoff . . .	6,5 „	Methylalkohol	1,3 „
Benzol	2,0 „	Chloroform	2,7 „

Ferner wurde gefunden, dafs bei

Aethyläther	ein	Gehalt	von	0,01	Proc.	Wasser	die Tension	um	6	mm	vermehrt
Schwefelkohlenstoff	„	„	„	0,01	„	„	„	„	8	„	„
„	„	„	„	0,01	„	Aether	„	„	1	„	„
Benzol	„	„	„	0,01	„	Alkohol	„	„	12	„	„
Aethylalkohol	„	„	„	0,5	„	Wasser	„	„	3	„	„
Methylalkohol	„	„	„	0,2	„	„	„	„	10	„	„

Für die Erkennung geringer Verunreinigungen einer *Flüssigkeit* scheint also die Messung ihrer *Dampftension* ein gutes Mittel zu sein; jedoch ist zu bedenken, daſs die Empfindlichkeit der letzteren für Verunreinigungen sehr verschieden ist für verschiedene Gemenge, und zwar anscheinend unabhängig von dem Tensionsunterschiede der Componenten.

Auch R. Emden [1]) hat Sich mit der Untersuchung der *Dampfspannungen* von *Salzlösungen* beschäftigt und gelangte gegenüber Tammann [2]) zu der Annahme, daſs zwar die Spannkraftserniedrigung, die ein Salz dem Wasser ertheilt, manchmal (s. u.) der Concentration der Lösung proportional sei, daſs aber im Uebrigen das v. Babo'sche Gesetz [3]) gelte, wonach der Quotient aus der Dampfspannung über reinem Wasser (T) und Dampfspannung über der Salzlösung (T_1) von der Temperatur unabhängig sei. Dieses Gesetz wurde sowohl von Tammann als auch von Wüllner [4]) und Pauchon [5]) bestritten, von Kirchhoff [6]) jedoch bestätigt (T_1/T = Const). Emden glaubte nun aus Seinen Untersuchungen, die sich auf die Salze: *Chlornatrium*, *Chlorkalium*, *salpetersaures Natrium*, *salpetersaures Kalium*, *schwefelsaures Kalium*, *Chlorcalcium*, *schwefelsaures Zink* und *schwefelsaures Kupfer* bezogen, folgern zu können, daſs das obige Gesetz für diese Körper in dem Temperaturintervall von 20 bis 95°, natürlich innerhalb der Beobachtungsfehler, gelte. Was diese letzteren betrifft, so fand Er, daſs die Differenzen der mittelst Interpolation berechneten und der direct beobachteten Werthe nie die Gröſse der unvermeidlichen Beobachtungsfehler übersteigen. Dieselben betragen bei niederen Temperaturen durchschnittlich ½ bis 1 Proc. und selten mehr als 1 bis 2 Proc.; bei höheren Temperaturen durchschnittlich 0,2 Proc. und selten mehr als 0,1 bis 0,3 Proc. Etwas gröſsere Differenzen traten nur bei Lösungen von *schwefelsaurem Zink* auf, von denen eine (60procentige) nur bis 75° dem v. Babo'schen Gesetze folgte, während eine andere

---

[1]) Ann. Phys. [2] 31, 145 bis 189. — [2]) S. 118 f. und JB. f. 1885, 93 ff. — [3]) JB. f. 1857, 72 f. — [4]) JB. f. 1858, 42; f. 1860, 47. — [5]) JB. f. 1879, 66 f. — [6]) JB. f. 1858, 47.

(ebenfalls 60procentige), die aus einer anderen Quelle stammte, dem Gesetz bis 85° folgte. Beide Salze waren aber ihrer Beschaffenheit nach nicht rein und dürften daher die Abweichungen auf Verunreinigungen zurückzuführen sein. — Wie oben schon bemerkt, kam Er mit Tammann und zwar gegenüber Wüllner[1]) zur Ueberzeugung, dafs manchmal die *Spannkraftserniedrigung*, die ein Salz dem Wasser ertheilt, der Concentration der Lösung proportional sei, dafs aber diese Regel allgemein nicht gelte. In verdünnten Lösungen wächst die Dampfspannung rascher als der Salzgehalt. Gegenüber Nicol[2]) ist Er der Meinung, dafs sich nicht allgemein entscheiden lasse, ob ein Salz mit oder ohne Krystallwasser in Lösung vorhanden sei, und meint Er, es könne bald dies bald jenes zutreffen. Es sei z. B. zweifellos (? *F.*), dafs *Chlorcalcium* sich als das Salz $CaCl_2 . 6 H_2O$ in Wasser löse, während es für *Kupfervitriol* noch zu erweisen sei, ob es wasserfrei oder als $CuSO_4 . 5 H_2O$ in Lösung sich befinde. Zur Bestätigung bestimmte Er den Quotienten $(v \,.\, 1000)/(P \,.\, M) = \mu$, in welchem v die Spannungsverminderung [$= (1 - \lambda)\, P$ und $\lambda = p\, P$, wenn p die Spannung einer Salzlösung bedeutet], P den für eine bestimmte Temperatur mittelst Interpolation berechneten Dampfdruck über reinem Wasser und M den Salzgehalt der Lösung bezeichnet, und zwar für obige Salze. Er fand nun, dafs μ bei diesen sämmtlichen nicht constant war, dafs jedoch, wenn Er eine Gröfse μ' bildete, welche von dem obigen Quotienten in der Weise abwich, dafs das M darin nicht den Gehalt an wasserfreiem, sondern an dem Salz + Krystallisationswasser bezeichnete, dafs dann das μ' bei Chlorcalcium sich ziemlich constant erwies, während bei schwefelsaurem Kupfer μ und μ' sich mit wachsendem Salzgehalt leidlich gleichmäfsig verminderten. — Endlich berechnete Er die *Siedepunkte* der Lösungen obiger Salze nach einer von Ihm gegebenen, hier nicht näher zu erörternden Interpolationsformel: $p = a' \,.\, 10^{\frac{7{,}47737\, t}{236{,}57 + t}}$

---

[1]) JB. f. 1858, 42; f. 1860, 47. — [2]) JB. f. 1883, 89; f. 1885, 91 f.; siehe auch Tammann, JB. f. 1885, 96.

in welcher p die obige Bedeutung hat, a' eine Constante ist (für Wasser $= 4{,}5625 = a$) und t die Temperatur anzeigt. Die hiermit berechneten Werthe stimmten auffallend gut für *Kalium-* und *Natriumnitrat*, weniger, aber doch leidlich, für die übrigen Salze.

F. M. Raoult[1]) studirte den Einfluſs der Concentration auf die *Dampfspannung* der *Lösungen* in *Aether*. Wie früher[2]) gezeigt, besteht die Relation K (molekulare Spannungsverminderung) $= [(f - f')/fP].M$, in welcher f die Dampfspannung des Aethyläthers, f' diejenige der ätherischen Lösung, P das Gewicht der aufgelösten Verbindung (deren Dampfspannung vernachlässigt werden kann) in 100 g Aether und M das Molekulargewicht der letzteren bedeutet. Löst man höchstens bis 7 g-Mol. Substanz in 100 g-Mol. Aether, so läſst sich auch die nunmehr mit D zu bezeichnende, eigentliche *molekulare Spannungsverminderung* (für 1 Mol. fester Substanz in 100 Mol. Aether) ausdrücken durch $D = [(f - f')/fP].M/74$, worin 74 das Molekulargewicht des Aethyläthers bedeutet. Da der Werth $(f - f')/f$ unabhängig von der Temperatur ist, so ist D constant und zwar gleich 0,0096. Es zeigte sich nun, daſs D für concentrirtere Lösungen, als oben angegeben, nicht mehr constant war. Bestimmte Daten hierfür wurden von Ihm bis jetzt nicht gegeben, doch fand Er, daſs, wenn man $D.10\,000 = y$ setzt und die Anzahl der Moleküle Substanz in 100 Mol. Aether $= x$, mithin $= (P.74)/M$, sich Spannungscurven construiren lassen, welche folgenden Gleichungen entsprechen: 1) für $x = 10$ bis $x = 100$ ist $y = 100 - 1{,}105\,x + 0{,}0053\,x^2$; 2) für $x = 100$ bis $x = 700$ ist $y^3 x^2 = 760\,000\,000$. Diese Gleichungen wurden namentlich realisirt für Mischungen von Aether und *Anilin*, Aether und *Terpentinöl*, etwas weniger gut für die ätherischen Lösungen von *Benzoësäure-Aethyläther*, *Salicylsäure-Methyläther* und *Valeriansäure*, am wenigsten gut für *Mononitrobenzol* in Aether. Wird x sehr klein oder sehr groſs, so repräsentiren die obigen Gleichungen einfache Gesetzmäſsigkeiten, mit Hülfe deren man das *Molekulargewicht* einer Substanz ermitteln könnte.

---

[1]) Compt. rend. 104, 976. — [2]) JB. f. 1886, 114.

J. Chappuis und C. Rivière[1]) haben die *Dampfspannung* des flüssigen *Cyans* ermittelt, wodurch Sie Zahlen erhielten, welche von den älteren Untersuchungen Faraday's und Bunsen's beträchtlich abwichen, welche Abweichungen Sie einerseits auf die Schwierigkeiten der Untersuchungen an sich, andererseits auf die Anwendung des neueren verbesserten Manometers zurückführen. Sie fanden:

Temperatur	— 20,7°	0°	5°	10°	15°
Maximaltensionen in cm . .	75	180	215	257	307

Die erste Zahl (Temperatur unter Atmosphärendruck) rührt von Bunsen her; um das Cyan völlig rein und stickstofffrei zu erhalten, liefsen Sie eine gröfsere Masse im Vacuum sieden und erstarren, bevor Sie es in das Druckrohr überführten. Letzteres trug einen knieförmig gebogenen Hahn und war vorher durch die Quecksilberpumpe von Luft u. s. w. befreit.

M. Planck[2]) veröffentlichte einen Aufsatz über die *molekulare Constitution* verdünnter *Lösungen*, wesentlich in Rücksicht auf die hierfür vorliegenden Arbeiten von Raoult[3]), betreffend die molekulare Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen. Er machte darauf aufmerksam, dafs die von Letzterem gefundenen Constanten sich in zwei Gruppen theilen, von denen die eine die doppelten Werthe der anderen besitzt, und dafs Er (Raoult) von zwei beobachteten Werthen, die sich nahezu wie 1 : 2 verhalten, willkürlich manchmal den gröfseren, manchmal den kleineren für Seine „Gesetzmäfsigkeit" benutzt habe. Nennt man deshalb die beobachtete Temperaturerniedrigung T und die in Lösungen mit (angenommen) normaler Molekülzahl auftretende $= T_{norm}$ und bezeichnet den Quotienten T/T_{norm} mit i, so ist $i = 1$ für solche Lösungen, bei welchen die beobachtete Gröfse T mit der theoretisch geforderten T_{norm} zusammenfällt, jedoch für Wasser z. B. (welches nach Raoult eine Ausnahme macht) ist i manchmal $= 2$, ja für einige Salzlösungen sogar $= 3$. Führt man diese Betrachtungen auf bestimmte Lösungsmittel zurück, so

---

[1]) Compt. rend. **104**, 1504. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 577. — [3]) JB. f. 1882, 71; f. 1883, 83 f.; f. 1884, 119 ff.; f. 1885, 97 f.

kann man sagen, dafs in verdünnten Lösungen von *Essig-*, *Ameisensäure*, *Benzol* und *Mononitrobenzol* die *Moleküle* der meisten gelösten Stoffe in ihrer normalen Gröfse existiren, nur manchmal als Doppelmoleküle ($i = 1/2$); in wässerigen Lösungen erleiden jedoch meistens die (Salz-)Moleküle Zersetzung; statt 1 Mol. des Stoffes treten dann 2 oder 3 der Zersetzungsproducte auf. Somit würde die Annahme von Raoult (der Ausnahmestellung von Wasser [1]) fallen und der Vorgang der Lösung in Wasser vielmehr in den meisten Fällen auf *Dissociations*erscheinungen zurückzuführen sein.

W. Durham [2]) hat Seine [3]) Theorie der *Lösung* thermochemisch zu begründen unternommen. Hiernach soll eine Lösung entstehen nicht durch molekulare Anziehung zwischen Substanz und Lösungsmittel, sondern durch directe Anziehung der Elemente zwischen denselben. Also soll z. B. eine wässerige Lösung von Chlornatrium zu Stande kommen wegen der Affinität von Natrium zu Sauerstoff und Chlor für Wasserstoff. Dieser Ansicht gemäfs fand Er, dafs für alle Chloride, Bromide, Jodide und Sulfate die *Lösungswärme* in Wasser sich ändert 1) wenn die Verbindungswärme des positiven Elementes des Salzes mit Sauerstoff sich ändert, 2) wenn das Gleiche mit dem negativen Element des Salzes gegenüber Wasserstoff statthat und 3) wenn die Verbindungswärme sowohl des positiven als des negativen Elementes des Salzes variirt. Näher auf den Inhalt resp. die Beispiele der sehr hypothetischen Anschauung einzugehen ist hier nicht der Ort; Er hält u. A. auch die Lösung (Löslichkeit?) für eine periodische Function der Elemente. — Uebrigens erfuhr diese Anschauung auch einen Angriff seitens Sp. U. Pickering [4]), welcher die thermo-chemischen Gleichungen von Durham einer eingehenden Kritik unterzog.

Aus einer Abhandlung von G. P. Grimaldi [5]) über einige Gleichungen aus der *Theorie der Flüssigkeiten*, welche sich

---

[1]) Vgl. übrigens Raoult, JB. f. 1885, 98. — [2]) Chem. News 56, 152. — [3]) JB. f. 1878, 22. — [4]) Chem. News 56, 181. — [5]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 550; vgl. JB. f. 1886, 126 ff.

wesentlich gegen die von de Heen [1]) aufgestellten Regeln richtet, sind folgende Schlufsfolgerungen hervorzuheben: a) die theoretischen Gleichungen von de Heen für die Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten stellen für stark ausdehnbare Flüssigkeiten die durch das Experiment sich ergebenden Thatsachen nur ungenügend dar; d. h. die Hypothese, wonach sich die *Moleküle* umgekehrt der $n$ten Potenz der Entfernung anziehen sollen, trifft für vergleichbare Drucke nicht zu, sondern nur dann ungefähr, wenn man annimmt, n ändere sich von Flüssigkeit zu Flüssigkeit und auch für die gleiche Flüssigkeit mit dem Drucke. b) Die Gleichung von Konowalow [2]) über die *Compressibilität* der Flüssigkeiten ist, weil nur in sehr engen Grenzen zulässig, nicht annehmbar. Es scheint deshalb auch c) die Hypothese de Heen's, wonach gleichen Temperaturzuwüchsen auch gleiche *Ausdehnungs*arbeiten entsprechen, unrichtig. d) Nimmt man indefs letztere Hypothese wirklich an, also die Function $f(t) = A + Bt$, in welcher A und B bekannte Gröfsen sind, so erhält man die Gleichung $v = 1/(1 - k_1 t - k_2 t^2)$, wenn v das Volum und $k_1 = A v^0/a$, sowie $k_2 = B v_0/2a$ (a = einer Constante, abgeleitet aus der Gleichung für den inneren Molekulardruck $p = a/v^2$ nach van der Waals) bedeuten. Durch diese Gleichung lassen sich die Versuchsresultate mit genügender Schärfe darstellen.

D. Konowalow [3]) zog aus einer Abhandlung über die *Theorie der Flüssigkeiten* [4]) folgende Schlufsfolgerungen: a) Aus dem van der Waal'schen Ausdruck [5]) für den inneren Druck der Flüssigkeiten und der Annahme, dafs die Ausdehnungsarbeit von der Temperatur unabhängig sei, folgt in einfacher Weise sowohl das Gesetz von Gay-Lussac (*Wärmeausdehnung* der *Gase*) wie dasjenige von Mendelejeff [6]) (Wärmeausdehnung der *Flüssigkeiten*). b) Dieses letztere Gesetz kann jedoch nicht völlig

---

[1]) JB. f. 1885, 106 f. und namentlich f. 1886, 124 ff. — [2]) Dieser JB. S. 126. — [3]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 39. — [4]) Siehe de Heen, JB. f. 1885, 105 f. — [5]) $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\alpha T$; vgl. JB. f. 1880, 62. — [6]) JB. f. 1884, 98 f.

genau sein, schon deshalb nicht, weil die Formel von van der Waals in ihrer einfachen Gestalt eine Ergänzung fordert. c) Die mittelst der van der Waals'schen Gleichung abgeleiteten *Compressibilitätscoëfficienten* [1]) der Flüssigkeiten, sowie die Werthe für die latente Dampfwärme sind allerdings nicht völlig zutreffend, kommen den beobachteten indefs genügend (?) nahe, wie folgende Beispiele zeigen (für das Molekulargewicht berechnet):

Latente Dampfwärmen:

	Aether	Chloroform	Aceton	Benzol	Quecksilber
ber. } cal.	5010	5810	5620	5990	14 030
beob. } cal.	6660	7300	7500	7200	15 500

d) Mithin läfst sich annehmen, dafs der Uebergang der Gase in Flüssigkeiten in einer Art erfolgt, welche von der in der Theorie von van der Waals vorausgesetzten nicht wesentlich verschieden ist. Ebensowenig ist ein Grund vorhanden, anzunehmen, dafs der Vorgang der Verflüssigung lediglich an die Bildung von neuen Flüssigkeitsmolekeln aus mehr oder weniger zahlreichen Gasmolekeln gebunden sei. Trotz derartiger vereinzelter Ausnahmen würde also dennoch allgemein die *Continuität* des gasförmigen und des flüssigen Zustandes der *Materie* (van der Waals) hieraus zu folgern sein. — Die für die *Compressibilität* der Flüssigkeiten nach Obigem abgeleitete Formel lautet: φ (Compressibilitätscoëfficient) $= \frac{k^2 T v_0}{M(1-kt)^3}$, in welcher das Volum $v = v_0/(1 - kt)$ gesetzt ist [2]) und M das Molekulargewicht bedeutet.

Die Abhandlung von W. Ramsay und Sydney Young [3]) über die Natur der *Flüssigkeiten* ist ausführlicher in der unten [4]) bezeichneten Quelle zu finden.

C. Barus [5]) veröffentlichte eine längere, hauptsächlich mechanische Untersuchung über den Absatz feiner Theilchen (*Schlamm*) aus *Flüssigkeiten*, woraus an dieser Stelle Folgendes hervorgehoben werden möge. Die entsprechenden Versuche

---

[1]) Vgl. de Heen, JB. f. 1885, 106. — [2]) Vgl. über den Ausdruck $1 - kt$ Mendelejeff, JB. f. 1885, 98 f. — [3]) JB. f. 1886, 110. — [4]) Phil. Mag. [5] 23, 129 bis 138. — [5]) U. St. Geol. Survey Nr. 36 (1886), 51 Seiten.

wurden mit weifsem und rothem *Bolus*, sowie *Tripel* ausgeführt. Analog Durham [1]) und Hunt [2]) beobachtete auch Er, dafs Säuren und Salze, ferner aber (im Gegensatz zu Durham) Alkalien, sowie überhaupt fremde Stoffe (? *F.*) mit Ausnahme einiger organischer Körper, als Alkohole, Ester u. s. w., die Klärung trüber Flüssigkeiten beschleunigen resp. vergröfsern, was Er zum Theil dadurch erklärt, dafs die betreffenden Stoffe (z. B. anorganische Säuren) die elektrische Leitungsfähigkeit des Wassers erhöhen, welche Erhöhung zur Trennung von Niederschlag und Flüssigkeit erheblich beitrage. Dafs, wie bekannt, Temperaturerhöhung zu rascherem und leichterem Vollzuge der Operation des Absetzens von erheblicher Wirkung ist, erklärt Er durch die Annahme, dafs bei niederer Temperatur sich schlammförmige Hydrate bilden könnten, welche beim Erhitzen zerstört würden, sowie naturgemäfs durch die Verminderung der Viscosität resp. der Vermehrung der Molekularbewegung bei höheren Wärmegraden. Die geringere Viscosität von Aether resp. Alkohol gegenüber Wasser ist denn natürlich auch die Ursache, weshalb aus ersteren Flüssigkeiten feste Theilchen sich leichter absetzen als aus Wasser; indefs läfst sich eine directe Beziehung zwischen der *Viscosität* und dem Absetzen eines *Niederschlages* nicht aufstellen, da (nach Obigem) Salze, welche allgemein die Viscosität des Wassers vermehren, im Gegentheil das Absitzen des festen Körpers beschleunigen. Es scheint deshalb die Annahme nicht ungerechtfertigt, dafs mit der Veränderung der sie umgebenden Flüssigkeit auch eine solche der Moleküle fester Theilchen eintrete; womit in Uebereinstimmung steht, dafs selbst Salze, welche, wie *Jodkalium*, ausnahmsweise die Viscosität des *Wassers* (bei niederen Temperaturen) vermindern, nichtsdestoweniger geringeren Einflufs auf die Beschleunigung des in Rede stehenden Processes besitzen, als z. B. Zinksulfat oder Chlornatrium, welche die Viscosität des Wassers vermehren.

J. W. Mallet [3]) beobachtete, dafs (theils wässerige, theils alkoholische) *Lösungen* von *Stärke*, *Tannin*, *Caramel*, *Albumin*

---

[1]) *JB. f.* 1874, 36. — [2]) Daselbst. — [3]) Chem. News 56, 146.

und *Gelatine* (also *Colloïden*), nachdem sie zuvörderst längere Zeit in Eis gestanden hatten, bei der *Ausdehnung* durch allmähliche Erwärmung, mittelst Einbringen in ein warmes Zimmer, von der aufgelösten Substanz absonderten. Eine Erklärung für diese partielle Trennung der Bestandtheile einer *Lösung* gab Er nicht; es scheint, dafs die Menge des gelösten Colloïds, sowie die (langsamere oder beschleunigte) Zeit der Erwärmung für das Gelingen des Versuches von Bedeutung sei.

J. Stephan [1]) hat Seine [2]) Untersuchungen über *Capillarität* und *Verdampfung* auch anderenorts mitgetheilt.

C. Tomlinson [3]) brachte eine Abhandlung über *Cohäsionsfiguren* von *Flüssigkeiten* [4]), wozu W. Ackroyd [5]) einige Bemerkungen machte.

G. Timberg [6]) schrieb eine Abhandlung über den Einflufs der *Temperatur* auf die *Capillarität*, welche vorher schon von Sondhaufs [7]) u. A. beobachtet, aber nicht eingehend studirt worden war. Timberg bediente Sich zu Seinen Untersuchungen wesentlich dreier Methoden, nämlich 1) Bestimmung der Form flacher Luftblasen in einer Flüssigkeit unter einem horizontalen Deckel, 2) Messung der Tragkraft flüssiger Lamellen [8]) und 3) Wägung abfallender Tropfen [9]). Was die erstere Methode betrifft, so wendete Er dabei die Gleichung an: $(K - k)^2 = a^2$, in welcher K den verticalen Abstand vom Deckel des betreffenden Glases zur Kuppe der der Flüssigkeit aufliegenden Gasblase und k denjenigen vom Deckel zum Bauch desselben bedeutet. a^2 wäre also die *specifische Cohäsion*. Zur Correction dieser nur für sehr grofse Blasen anzuwendenden Gleichung benutzte Er aufserdem die von Quincke [10]) zu dem Zwecke gegebenen Tabellen. Die für die Luftblasen nöthige Luft wurde mittelst Ein-

---

[1]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 94, 3. — [2]) JB. f. 1886, 87. — [3]) Chem. News 55, 1. — [4]) Tomlinson, JB. f. 1864, 4; f. 1869, 41. — [5]) Chem. News 55, 68 (Corresp.); vgl. Chem. News 54, 58 (1886). — [6]) Ann. Phys. [2] 30, 545 bis 561. — [7]) Tragkraft flüssiger Lamellen, in der JB. f. 1876, 59 ausgezogenen Abhandlung. — [8]) Sondhaufs, l. c. — [9]) Vgl. de Heen, in dessen Abhandlungen über Viscosität, JB. f. 1884, 107 f. und JB. f. 1886, 117. — [10]) In der JB. f. 1877, 85 mitgetheilten Abhandlung.

blasen durch ein mit Chlorcalcium versehenes Rohr erzeugt und im Uebrigen zu den Experimenten ein Glastrog benutzt, der leicht auseinander genommen und ohne Kitt wieder zusammengesetzt werden konnte. Die Flüssigkeiten wurden vor dem Gebrauch durch starkes Kochen möglichst von Luft befreit. Zur Beobachtung bei verschiedenen Temperaturen diente ein kupfernes Gefäfs mit doppelten Wänden (deren Zwischenraum mit Eis resp. Wasser gefüllt wurde), in welches der Glastrog mit Deckel kam und das selbst auf einem Dreifufs erhitzt werden konnte, während Stellschrauben es ermöglichten, den Glastrog horizontal zu stellen. Die Blasen wurden durch ein Mikroskop mit Ocularmikrometer beobachtet, dessen Vergröfserung ein wenig mehr als 15 betrug, und welches gestattete, etwa 0,006 mm abzulesen. Die Luftblasen hatten im Allgemeinen einen Durchmesser von 25 bis 30 mm, so dafs den Quincke'schen (JB. f. 1877, 85 f.) Beobachtungen zufolge ein Fehler in der Bestimmung des Durchmessers nur einen geringen Einflufs auf den Werth von a^2 haben konnte. Die folgende Tabelle enthält die entsprechenden Daten für *Alkohol*, *Benzol* (aus Benzoësäure), *Aethyläther*, *Wasser*, sowie die *Lösungen* von *Kaliumcarbonat*, *Chlorcalcium* und *Chlorstrontium*. Die Oberflächenspannung α ist aus der Gleichung: $\alpha = a^2\sigma/2$ berechnet.

Temperatur t^0	Specifisches Gewicht σ	$K - k$	Durchmesser d	Spec. Cohäsion (corr.) a^2	Oberflächenspannung α
		Alkohol.			
		mm	mm	qmm	mg
5,4°	0,8121	2,580	22	5,878	2,386
7,5	0,8106	2,580	25	5,946	2,410
15,9	0,8032	2,569	24	5,878	2,360
16,3	0,8028	2,515	35	5,837	2,343
36,0	0,7858	2,446	34	5,534	2,174
37,1	0,7846	2,414	37	5,400	2,118
63,0	0,7561	2,332	28	4,945	1,869
72,2	0,7528	2,287	30	4,808	1,810

Temperatur t^0	Specifisches Gewicht σ	$K - k$	Durchmesser d	Spec. Cohäsion (corr.) a^2	Oberflächenspannung α
		Benzol (aus Benzoësäure).			
		mm	mm	qmm	mg
5,4°	0,8928	2,719	31,5	6,829	3,049
6,7	0,8917	2,716	30,0	6,805	3,028
10,5	0,8876	2,704	30,1	6,770	3,004
20,3	0,8718	2,659	32,5	6,533	2,848
20,7	0,8714	2,652	31,5	6,492	2,829
31,0	0,8658	2,583	32,0	6,166	2,669
34,0	0,8626	2,589	28,2	6,115	2,631
40,5	0,8555	2,544	31,0	5,975	2,557
52,0	0,8429	2,489	29,5	5,631	2,373
59,0	0,8352	2,479	22,5	5,458	2,279
70,1	0,8231	2,442	29,6	5,256	2,163
		Aethyläther.			
2,6°	0,7563	2,372	28,5	5,142	1,945
4,3	0,7544	2,349	32,0	5,100	1,923
7,9	0,7502	2,333	30,1	5,017	1,881
13,0	0,7446	2,307	27,8	4,846	1,804
20,2	0,7357	2,268	30,0	4,741	1,744
25,7	0,7269	2,248	27,5	4,589	1,668
		Wasser.			
4,75°	1,0000	4,196	29,5	16,24	8,121
9,00	0,9998	4,159	28,2	16,06	8,028
19,35	0,9984	4,088	27,8	15,54	7,757
34,50	0,9943	4,075	27,0	15,48	7,676
36,55	0,9936	4,044	28,5	15,16	7,532
38,50	0,9929	4,024	30,0	14,90	7,398
47,20	.0,9895	4,017	29,5	14,88	7,362
55,00	9,9858	3,987	27,4	14,82	7,305
75,00	0,9750	3,850	24,0	14,07	6,860
80,20	0,9719	3,834	33,7	13,56	6,589

Temperatur t^0	Specifisches Gewicht σ	$K - k$	Durchmesser d	Spec. Cohäsion (corr.) a^2	Oberflächenspannung α
		Kohlensaure Kalilösung.			
		mm	mm	qmm	mg
6,90°	1,4247	3,922	31,2	14,03	9,993
24,06	1,4154	3,825	32,3	13,46	9,526
48,12	1,4019	3,766	29,0	13,14	9,210
69,52	1,3893	3,674	31,0	12,41	8,620
		Chlorcalciumlösung.			
6,73°	1,4007	3,857	32,2	13,68	9,581
18,00	1,3938	3,798	34,3	13,26	9,241
46,65	1,3755	3,744	29,9	12,89	8,867
65,47	1,3631	3,694	29,7	12,55	8,553
		Chlorstrontiumlösung.			
6,2°	1,3357	3,779	29,0	13,17	8,800
21,5	1,3282	3,637	28,5	12,24	8,130
44,1	1,3147	3,586	34,5	11,82	7,775
70,0	1,2994	3,436	31,5	10,85	7,049

Die zweite von Ihm benutzte Methode war die oben schon erwähnte (nach Sandhaufs) der Messung der Tragkraft dünner Flüssigkeitslamellen; Er führte sie derart aus, dafs Er an dem Waagebalken einer Waage statt der einen Schale einen kreisförmigen Platinring genau horizontal aufhängte, durch vorsichtiges Auflegen von entsprechenden Gewichten auf die andere Schale ein dünnes Häutchen abzog und deren Tragkraft durch die Gewichte mafs. Ist α die Oberflächenspannung, d_i resp. d_a der innere resp. äufsere Durchmesser des Ringes und P das gröfste Gewicht, das man auflegen kann, ehe die Lamelle abreifst, so hat man für die ungefähre Bestimmung von α die Gleichung: $P = \pi (d_i + d_a) \alpha$, welche letztere indefs nur für leicht be-

wegliche Flüssigkeiten (Wasser, Alkohol, Aether, Oele und Benzol), nicht aber für wässerige Salzlösungen gilt. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der starken Abnahme der *Oberflächenspannung* für *Salzlösungen*, wodurch die Tragkraft der Lamellen sich für die Versuche zu rasch und zu bedeutend ändert. Es wurden daher nur für Alkohol, Benzol und Wasser die Gröfsen $\alpha (\alpha = a^2 \sigma/2)$ und a^2 bestimmt, während für die obigen Salzlösungen noch die erwähnte dritte Methode (Bestimmung des Gewichtes abfallender *Tropfen*) zur Anwendung kam. Ist r der Radius der Röhre, P das Gewicht des abfallenden Tropfens und α die Oberflächenspannung der betreffenden Flüssigkeit, so besteht die Gleichung: $P = 2\pi r \alpha$, jedoch unter der Voraussetzung, dafs das Gewicht des Tropfens proportional der Oberflächenspannung ist. In der That ist der Proportionalitätsfactor $2\pi r$ zu grofs zur Bestimmung der absoluten Gröfse der Capillaritätsconstante; da es jedoch nur galt, die Aenderung der letzteren mit der Temperatur festzustellen, so wurden dennoch mit dieser Gleichung die relativen Werthe bestimmt. Der für den Versuch dienende *Apparat* ist im Original eingehend beschrieben; er bestand im Wesentlichen aus einem Gestell mit doppelten Wänden (zum Erhitzen), woran zwei Becher befestigt waren, aus welchem einem die Tropfen mittelst eines Hebers (Capillarröhre) flossen, während der andere zum Auffangen resp. zur Wägung derselben diente. Es wurden jedesmal 20 Tropfen bei den entsprechenden Temperaturen aufgefangen. Aus den gewonnenen Resultaten ist hervorzuheben, dafs, wenn man hiernach eine Curve der α-Werthe construirte, dieselbe einer Geraden so nahe käme, dafs man die Abweichungen davon als Beobachtungsfehler erklären könnte. Läfst sich aber auch α (die Oberflächenspannung) als eine lineare Function der Temperatur darstellen, so würde dies dennoch nicht ohne Weiteres für a^2 (specifische Cohäsion) der Fall sein können, da $a^2 = 2\alpha/\sigma$ (s. oben) ist und mithin a^2 als Function von t höhere Potenzen als die erste enthalten würde. Indefs ist der Coëfficient von t^2 so klein, dafs der Fehler, den man durch Vernachlässigung dieses Gliedes begeht, viel kleiner ist als der betreffende Beobachtungsfehler. Timberg stellte also nichtsdesto-

weniger sowohl a^2 wie α als lineare Functionen der Temperatur dar, durch die Gleichungen: $\alpha = \alpha_0 - nt = \alpha_0 (1 - \nu t)$ und $a^2 = a_0^2 - mt = a_0^2 (1 - \mu t)$, in welchen α_0 und a_0^2 die betreffenden Gröfsen bei 0° und n, m, ν und μ constante Coëfficienten, die nur von der Flüssigkeit abhängen, darstellen. Durch diese dritte Methode findet man zwar streng genommen keine *Capillaritätsconstante*, sondern die mit α proportionale Gröfse (S. 132) P (Tropfengewicht). Besteht nun die Gleichung $P = P_0 - kt$, deren wahrscheinlichsten Werth man aus der obigen und der im Original gegebenen Tabelle für die nach der zweiten Methode gefundenen Gröfsen berechnen kann, so hat man ebenso $P/P_0 = 1 - k/P_0 . t$. Da nun $P/P_0 = \alpha/\alpha_0$ ist, so ist k/P_0 die Constante ν der obigen Gleichung; ebenso läfst sich μ mittelst der Betrachtung finden, dafs $\alpha = a^2 \sigma/2$, daher $P\sigma_0/P_0\sigma = a^2/a_0^2$; in welchem letzteren Ausdruck P und σ, die direct bestimmt wurden, die Gröfsen sind, aus welchen μ abgeleitet wird. In folgender Tabelle sind die wahrscheinlichsten, nach der Methode der kleinsten Quadrate gefundenen Werthe der in den obigen Gleichungen für α und a^2 befindlichen Constanten für die untersuchten Flüssigkeiten zusammengestellt. Die Methode 1) ist diejenige der Messung von Blasen, 2) die für die Tragkraft der Lamellen und 3) die Tropfenmethode. Es fand sich:

Flüssigkeit	Methode	Spec. Gewicht	α_0	$n.10^5$	$\nu.10^6$	a_0^2	$m.10^5$	$\mu.10^6$
			mg			qmm		
Alkohol	1	0,8166	2,475	9015	3642	6,074	1691	2784
„	2	0,8166	2,696	8658	3212	6,603	1521	2304
Benzol	1	0,8985	3,123	1370	4386	6,960	2431	3493
„	2	0,8985	3,584	1464	4084	7,972	2496	3123
Aethyläther	1	0,7592	1,971	1171	5944	5,192	2342	4510
Wasser	1	0,9998	8,204	1854	2208	16,347	3190	1951
„	2	0,9998	8,236	2249	2732	16,413	4063	2475
„	3	0,9998	—	—	2536	—	—	2252
Chlorcalciumlösung	1	1,4049	9,626	1652	1716	13,71	1783	1301
„	3	1,2916	—	—	1338	—	—	0959
Chlorstrontiumlösung	1	1,3384	8,856	2588	2923	13,23	3401	2572
„	3	1,3036	—	—	1895	—	—	1513
Kaliumcarbonatlösung	1	1,4280	10,11	2081	2059	14,16	2428	1715
„	3	1,3521	—	—	1881	—	—	1528

Aus vorstehenden Zahlen erhellt also, daſs von den untersuchten Flüssigkeiten die Capillaritätsconstanten des *Aethyläthers* sich mit der Temperatur am stärksten ändern; dann folgen der Reihe nach *Benzol*, *Alkohol*, *Wasser* und endlich die *Salzlösungen*.

Gossart [1]) bemerkte Folgendes über den sogenannten *sphäroïdalen Zustand* von *Flüssigkeiten*, den Er für *Wasser* untersuchte und zwar bei Drucken zwischen 760 und 0,5 mm. Unterhalb 33° ist die Temperatur der Flüssigkeit (des Leidenfrost'schen *Tropfens*) höher als diejenige ihres Siedepunktes unter dem Druck der Umgebung; zwischen 33 und 50° ist die Abweichung zwischen diesen Temperaturen sehr gering, höchstens beträgt sie 0,5° und ist entweder positiv oder negativ; oberhalb 50 bis 90° liegt die Temperatur des Tropfens constant unterhalb seines Siedepunktes unter gleichem Druck [2]).

Jv. Klabukov [3]) erörterte einige Beziehungen zwischen dem *Ausdehnungsmodulus* [4]) der *Flüssigkeiten* und dem *Temperatur*coëfficienten bei *Capillarerscheinungen*. Auf Grundlage der Mendelejeff'schen [4]) Formel: $v = 1/(1 - kt)$ und derjenigen von van der Waals [5]): $C = 1/v_t . d v_t/d t . (t' + 273)$, in welcher letzteren die Abhängigkeit des Ausdehnungscoëfficienten von der absoluten Temperatur t' zum Ausdruck kommt, leiteten Thorpe und Rücker [6]) folgende Beziehung zum Ausdehnungsmodulus (k) und der absoluten Siedetemperatur ab: $1/k = 2(t' + 273) - 273$. Für die Beziehung ferner zwischen der Capillaritätsconstante a^2 und der Temperatur t hat man die Gleichung: $a^2 = a_0^2(1 - k' t)$, wenn k' den Temperaturcoëfficienten der Capillarität und a_0^2 die Capillaritätsconstante bei 0° bedeutet. Bei der absoluten Siedetemperatur ist $a^2 = 0$, daher $t' = 1/k'$. Aus dieser letzteren Gleichung und aus der obigen für $1/k$ leitet sich endlich ab: $k = k'/(273 k' + 2)$, also die gewünschte Beziehung zwischen dem Ausdehnungsmodulus (k) und dem Temperaturcoëfficienten der Capillarität (k'). Zur Erhärtung der Richtigkeit dieser Ab-

---

[1]) Compt. rend. 104, 1087. — [2]) Vgl. Boutigny, JB. f. 1880, 81. — [3]) Chem. Centr. 1887, 529 (Ausz.). — [4]) Mendelejeff, JB. f. 1884, 98 f. — [5]) In der JB. f. 1880, 61 f. erwähnten Abhandlung. — [6]) Siehe die JB. f. 1884, 199 kurz besprochene Abhandlung.

leitungen wurden einige Zahlen für k und k', einige organische Verbindungen betreffend, gegeben und zwar nach den von Schiff [1]) beobachteten Capillaritätsconstanten und den von Zander [2]) u. A. untersuchten Ausdehnungscoëfficienten.

P. Duhem [3]) entwickelte einige Formeln für *Salzlösungen*, welche wesentlich die Verdünnungs- und Auflösungs*wärme* derselben betrafen, welche eingehend zu besprechen jedoch hier nicht der Ort ist [4]).

F. Braun [5]) veröffentlichte drei wesentlich theoretische Abhandlungen über die *Löslichkeit* fester Körper und die den Vorgang begleitenden *Volum-* und *Energie*änderungen, speciell über die Compressibilität von *Chlorammoniumlösungen* [6]), sowie über den Zusammenhang der *Compressibilität* einer Lösung mit derjenigen ihrer Bestandtheile [7]). Da die den Betrachtungen zu Grunde liegenden mathematischen Entwickelungen hier nicht wiedergegeben werden können, so seien nur folgende Resultate daraus hervorgehoben. Faſst man zunächst den Einfluſs des *Druckes* auf eine *Salzlösung* [8]) ins Auge, so besteht die Volumänderung, welche durch diesen in der Lösung erzeugt wird, wesentlich aus drei Theilen, nämlich aus der Volumänderung 1) der gesättigten Lösung, 2) des Salzes, beide von einander getrennt gedacht, und 3) der beim Auflösen als Folge molekularer Kräfte eintretenden Contraction oder Dilatation. Diejenigen Stoffe, deren Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt, werden daher a) solche sein, die sich unter gesteigertem Druck stärker lösen, nämlich diejenigen, welche sich unter Wärmeverbrauch und gleichzeitiger Contraction in ihrer nahezu gesättigten Lösung auflösen; b) solche, die durch Drucksteigerung theilweise ausfallen, also diejenigen, deren Vorzeichen der Wärmetönung oder der Volumänderung entgegengesetzt ist. Nach diesen Regeln

---

[1]) JB. f. 1884, 101 ff. — [2]) Daselbst S. 81. — [3]) Compt. rend. 104, 683. — [4]) Vgl. die Abhandlungen von Kirchhoff, JB. f. 1858, 47; Moutier, JB. f. 1873, 93; Pauchon, JB. f. 1883, 146; Tammann, JB. f. 1885, 93 ff.; Arons, JB. f. 1885, 132; le Chatelier, daselbst 85 f. — [5]) Ann. Phys. [2] 30, 250 bis 274. — [6]) Daselbst 31, 331. — [7]) Daselbst 32, 504. — [8]) Vgl. Sorby, JB. f. 1863, 94 f.

verhält sich *Chlorammonium* wie ein Stoff b) und es müfste daher eine gesättigte Lösung desselben durch Drucksteigerung ausfallen, während *Chlornatrium* den Stoffen a) zuzuschreiben wäre, mithin seine bei Atmosphärendruck gesättigte Auflösung im Gegentheil bei Drucksteigerung noch weiteres Salz aufzunehmen im Stande sein würde. Analog dem Chlornatrium müfsten sich *Alaun* und *schwefelsaures Natrium* (beide krystallisirt) verhalten. Für die zur Prüfung dieser theoretischen Voraussetzungen angestellten Versuche kam ein *Compressionsapparat* von Eisen zur Verwendung, welcher einen Druck von etwa 900 atm. auszuüben erlaubte. Die dazu dienenden Salzlösungen hatten im gesättigten Zustande noch längere Zeit über krystallisirtem Salz gestanden, so dafs eine wirkliche Sättigung erreicht worden war und zwar bei einer Temperatur von 0° (in Schnee), während der Raum, in welchem der Druckapparat functionirte, durchschnittlich eine Temperatur von 0 bis 1° resp. (bei etwas wärmerem Wetter) bis 2,5° besafs. Die Versuchsmanipulation war im Uebrigen derart, dafs in die zur Compression fertig gestellten Lösungen ein Krystall des Salzes kam, das Ganze in den Apparat gebracht und der Druck langsam gesteigert wurde. Die Versuchsdauer betrug 12 bis 24 Stunden. Bei Alaun, Natriumsulfat und Chlornatrium zeigte sich entsprechend der obigen Voraussetzung, dafs bei zunehmendem Druck vom eingebrachten Krystall gelöst wurde, also das Gewicht desselben abnahm. Für Alaun entsprach die gröfste Löslichkeitsänderung einem Druck von 200 atm. 100 g Lösung hatten innerhalb 18 Stunden Versuchsdauer 1,3 g, innerhalb 20 Stunden 1,8 g, dagegen in 23 Stunden nur 1,1 g gelöst. Bei Natriumsulfat waren die Daten: 100 g Lösung nahmen innerhalb 12 Stunden 0,13 g, innerhalb 20 Stunden 1,57 g auf; die gröfste Salzaufnahme entspricht einem Druck von 500 atm. Bei Chlornatrium zeigte sich die eigenthümliche Erscheinung, dafs auf dem grofsen eingelegten Krystall sich Kryställchen abgelagert hatten, während nichtsdestoweniger das Gesammtgewicht des Krystalls abgenommen hatte. Jedoch kam diese Erscheinung nur dann zu Stande, wenn die Druckgrenze (1500 atm.) überschritten wurde, bei welcher noch Contraction stattfand. Sonst zeigte sich der eingelegte

Krystall deutlich abgerundet, und zwar nahmen 100 g Lösung bei einer Versuchsdauer von 28 bis 36 Stunden 0,32 g des Salzes auf, wenn der Druck nicht bis zu jenem Maximum stieg. Bei Chlorammonium dagegen schied sich mit zunehmendem Druck aus der gesättigten Lösung das Salz aus, und zwar aus 100 g derselben nach 38 stündiger Versuchsdauer 2,18 g. Uebrigens mufste für diesen Versuch die Auflösung innerhalb eines Röhrchens in den Apparat gebracht werden, weil sie anderenfalls das Eisen desselben aufnahm. — Sodann ermittelte Er die *Compressibilitätscoëfficienten* der erwähnten *Salze* sowohl als deren *Lösungen* und zwar derart, dafs Er in die Dilatometer eine bei hoher Temperatur möglichst gesättigte Lösung (die durch Auskochen von Luft befreit war) brachte, welche sodann beim Erkalten auskrystallisirte, und nunmehr die Volumänderung des Gemenges von luftfreiem Salz und Lösung bestimmte. Aus dem Volum des Gefäfses, der Compressibilität der Lösung, sowie des Gemenges, dem specifischen Gewicht der Lösung und festen Salzes, sowie demjenigen von Lösung und Salz zusammen liefs sich sodann die Compressibilität des Salzes berechnen. Für Chlornatrium konnte natürlich die Methode des Auskrystallisirens nicht verwendet werden, weshalb in die Lösung dieses Salzes luftfreie Stücke Steinsalz eingetragen und nun noch zur gänzlichen Entfernung der Luft gekocht wurde. Für Natriumsulfat mufste vorsichtig verfahren werden, um lediglich Krystalle des wasserhaltigen Salzes zu gewinnen. Derart fand sich:

Compressionscoëfficienten.
(Druckeinheit 1 atm.)

Salze	Volum		Spec. Gewicht		Compressionscoëfficienten	
	des Salzes	der Lösung	des Salzes	der Lösung	des Salzes	der Lösung
Chlorammonium . .	7,69 C^3	22,99 C^3	1,533	1,073	$4,9.10^{-6}$	$38\ .10^{-6}$
Alaun (kryst.)	17,65	13,76	1,724	1,030	$1,9.10^{-6}$	$46\ .10^{-6}$
Chlornatrium	12,25	19,23	2,15	1,212	$1,4.10^{-6}$	$27\ .10^{-6}$
Natriumsulfat (kryst.)	19,10	11,54	1,465	1,045	$7,1.10^{-6}$	$42,5.10^{-6}$

Die specifischen Gewichte der bei 1° gesättigten Lösungen gelten für die Temperatur von 1°. — Was sodann die den Vorgang der *Lösung* begleitenden *Volum*- und *Energie*änderungen betrifft, so untersuchte Er die vier obigen Lösungen daraufhin, ob die Volumänderung einer Lösung durch Druck gleich der Summe der Volumänderungen der Componenten sei, und fand diesbezüglich, dafs bei diesen gesättigten die Summe der Compressionen der Componenten erheblich gröfser sei als die Compression der Mischung. In je 100 g der gesättigten Lösungen obiger Salze waren nämlich enthalten:

	Chlorammon	Chlornatrium	Natriumsulfat	Alaun
Volum des Wassers . .	74	74	89,16	96,25
„ „ Salzes . . .	17	12,1	7,40	2,175

Auf Grund dieser Zahlen und der oben angegebenen Compressionscoëfficienten würde sich nun ergeben, dafs entweder a) die Salze sich bei der Compression ausdehnen müfsten, was unzulässig erscheint, oder b) dem Wasser, wenn es als Lösungswasser vorhanden wäre, eine geringere Compressibilität als in reinem Zustande zuzuschreiben wäre, welches man auch ausdrücken kann: Das *Wasser* der *Lösung* ist durch das in ihm gelöste Salz starrer geworden, und zwar gilt dies, gleichgültig, ob beim Lösen Contraction oder Dilatation eintritt. Daraus folgt nun, dafs bei gröfseren Druckkräften die beim Lösen eines Salzes eintretenden *Contractionen* abnehmen, die *Dilatationen* dagegen zunehmen. Bezeichnet v das specifische Volum einer gesättigten Lösung und p den Druck, so würde mithin $\partial v / \partial p$ positiv sein; setzt man diesen Quotienten als constant voraus, so ergeben sich die Drucke, bei welchen die Dilatation beginnt, nicht besonders hoch: sie betragen für *Chlornatrium* 1530, für *Natriumsulfat* 2200, für *Alaun* nur 587 atm. Die Chlornatriumlösung hätte demgemäfs ihr Volum bei diesem Drucke nur so viel verkleinert, als sie es durch Erwärmen von 0 auf 65° vergröfsert haben würde. *Chlorammonium* würde jedoch umgekehrt von seiner nahezu gesättigten Lösung ohne Dilatation aufgenommen werden, wenn man dieselbe einem Zug von 7850 atm. aussetzen

könnte. — Analog wie vom Druck, so hängt auch die Volumänderung von der *Temperatur* ab; auch hier ergab sich allgemein $\partial v/\partial t$ positiv, wenn t die Temperatur bezeichnet, woraus mithin zu schliefsen wäre, dafs die Dilatation mit steigender Temperatur zu-, die Contraction abnähme. Mit steigender Temperatur streben also, ebenso wie mit steigendem Druck, alle *Volum*änderungen, welche die *Auflösung* von *Salzen* begleiten, der Dilatation zu. Für *Chlornatrium* ergab sich $\partial v/\partial t = + 0{,}00102$, sowie $\partial v/\partial t = 114{,}9 . 10^{-6} . 1036^{-1} . 981^{-1}$, wonach die obigen Sätze der Contraction (resp. Dilatation) gegenüber Druck und Temperatur bestätigt wären, mithin auch die Thatsache, dafs die Contraction einer gesättigten Chlornatriumlösung bei etwa 1500 atm. gleich Null wäre. — Für die Frage endlich, ob die *thermische Löslichkeitsänderung* zu erklären sei durch Aenderung der Molekularkräfte oder durch einen specifischen Einflufs der Wärme, führte Er aus: dafs, wenn (in den meisten Fällen) Drucksteigerung die Löslichkeit erhöhe, mithin die Molekularkräfte mit der Entfernung der Moleküle sich ändern, man schliefsen könne, dafs bei allen Salzen, welche sich unter Contraction lösen, durch Erwärmung ihrer gesättigten Lösung Salz ausfallen müfste, falls nur die Molekularkräfte die Löslichkeit bedingten. Wird daher, wie oben nachgewiesen, das Entgegengesetzte beobachtet, so folgt daraus, dafs der Einflufs der *molekularen Anziehungskräfte* durch den specifischen Einflufs der *Wärme* überwogen wird. Betrachtet man nun thermische und mechanische (durch Druck bewirkte) Volumänderungen für diejenigen Kräfte, welche nur von der Entfernung der Moleküle abhängen, als gleichwerthig, so läfst sich berechnen, welcher Antheil bei der thermischen Löslichkeitsänderung einerseits dem nur vom Abstand abhängigen Theile der *Molekularkräfte* zufällt, resp. welcher Antheil andererseits als specifischer Einflufs der Wärme zuzuschreiben ist. Dadurch fand sich 1) für *Alaun*: Zunahme der *Löslichkeit* durch die Wärme allein = 1,107 mal der wirklichen Löslichkeitszunahme; 2) für *Natriumsulfat* = 1,016 mal; 3) für *Chlornatrium* = 4,8 mal und endlich 4) für *Chlorammonium* = 0,596 mal der wirklichen Zunahme der Löslichkeit. Bei Chlornatrium wird mithin die

Löslichkeitsabnahme, welche die Molekularkräfte herbeizuführen streben, fast aufgewogen durch die Zunahme, welche die Wärme allein bewirken würde; während bei Chlorammonium beide Einflüsse sich in gleichem Sinne geltend machen. — In einer Ergänzung zu den obigen Mittheilungen constatirte Derselbe [1]), dafs die scheinbare *Compressibilität* [2]) von *Chlorammoniumlösungen*, welche sich in der Nähe des Sättigungspunktes befinden, bei der Erhöhung von 1° auf 18° eine Abnahme von circa 3 Proc. zeigt. Ueber den Einflufs des Procentgehaltes auf die Compressibilität giebt folgende Tabelle Aufschlufs:

Scheinbare Compressibilität.

Temperatur	Spec. Gewicht	Procent-Gehalt	Compressibilitäts-coëfficient	Druck
15°	1,060 bei 15°	20,3	0,0000333	5,43 atm.
15°	1,071 „ 15°	24,3	0,0000300	5,43 „
15°	1,0766 „ 15°	26,3	0,0000287	5,43 „

Die Abhandlung Desselben (l. c.) endlich über den Zusammenhang der *Compressibilität* einer *Lösung* mit derjenigen ihrer Bestandtheile richtet sich wesentlich gegen die Abhandlung von Röntgen und Schneider [3]), welche die Compressibilität γ einer Lösung, welche in der Volumeinheit v' ccm Wasser und v'' ccm Salz enthält, darzustellen versuchten mittelst der Gleichung $\gamma = \gamma' v' + \gamma'' v'' (v' + v'' = 1)$, worin γ' und γ'' die Compressionscoëfficienten der Bestandtheile bedeuten. Braun schlofs dagegen, dafs, wenn γ' die Compressibilität des Wassers darstelle, man dem γ'' negative Werthe beilegen müsse, sofern γ nach obiger Gleichung berechnet werden könnte. Indessen zeigte Braun, dafs die Beobachtungen von Röntgen und Schneider mit Seinen (Braun's) Schlufsfolgerungen nicht im Widerspruch stehen.

M. W. J. Nicol [4]) hat in einer weiteren Fortsetzung Seiner [5]) Untersuchungen auch die *Ausdehnung* von *Salzlösungen* geprüft und zwar diejenige von *Chlornatrium*, *Chlorkalium*, *salpetersaurem Natrium* und *salpetersaurem Kalium* zwischen 20 und 80°. Die Lösungen waren möglichst molekular und unterschieden sich von

---

[1]) l. c. — [2]) Vgl. Röntgen und Schneider, JB. f. 1886, 129. — [3]) Dieser JB. S. 148 f. — [4]) Phil. Mag. [5] 23, 385 bis 401. — [5]) JB. f. 1884, 112; f. 1886, 112.

einander für jedes Salz durch einen um je 2 Mol. höheren Molekulargehalt; die Methode der Untersuchung war die dilatometrische (gegenüber der pyknometrischen) und bediente Er sich dazu eines (resp. mehrerer) *Dilatometers*, dessen ungefähr 700 mm lange und 1 mm weite Meſsröhre in Millimeter eingetheilt wurde. Ein solcher Theilstrich faſste 0,00459 g Quecksilber; zur Herstellung einer constanten Temperatur wurde ein Gemisch von Alkohol und Wasser bereitet, welches unter 760 mm bei 82° siedete und mit Hülfe dessen das Dilatometer erwärmt wurde. Kühlröhre und Druckregulator vollendeten den *Apparat*. Ehe die Lösungen in denselben eingebracht wurden, waren sie durch Erhitzen in einem Wasserbade von Luft befreit. Zur Berechnung der beobachteten Resultate benutzte Er endlich die Interpolationsformel: $V = 100000 + t'\alpha + t'^2\beta$, in welcher t' ($= t - 20$) Grade vorstellt; 20° war die Anfangs- und 78 bis 78,5° die Endtemperatur, bis zu welcher die Lösungen allmählich erwärmt wurden. Da die Tabellen hier nicht sämmtlich gebracht werden können, so mögen folgende Daten für die Constanten α und β verzeichnet werden: $2\,NaCl + 100\,H_2O : \alpha = 30,86$, $\beta = 0,2703$; $4\,NaCl + 100\,H_2O : \alpha = 35,7$, $\beta = 0,2061$; $6\,NaCl + 100\,H_2O$: $\alpha = 39,8$, $\beta = 0,1522$; $8\,NaCl + 100\,H_2O : \alpha = 42,22$, $\beta = 0,1185$; $10\,NaCl + 100\,H_2O : \alpha = 43,36$, $\beta = 0,105$; $KCl + 100\,H_2O : \alpha = 26,04$, $\beta = 0,3288$; $3\,KCl + 100\,H_2O : \alpha = 30,83$, $\beta = 0,2598$; $5\,KCl + 100\,H_2O : \alpha = 33,31$, $\beta = 0,2157$; $7\,KCl + 100\,H_2O : \alpha = 36,12$, $\beta = 0,1624$; $2\,NaNO_3 + 100\,H_2O : \alpha = 35,64$, $\beta = 0,266$; $4\,NaNO_3 + 100\,H_2O : \alpha = 39,99$, $\beta = 0,2545$; $6\,NaNO_3 + 100\,H_2O$: $\alpha = 47,87$, $\beta = 0,174$; $8\,NaNO_3 + 100\,H_2O : \alpha = 50,96$, $\beta = 0,147$; $10\,NaNO_3 + 100\,H_2O : \alpha = 53,00$, $\beta = 0,1219$; $12\,NaNO_3 + 100\,H_2O$: $\alpha = 54,08$, $\beta = 0,1075$; $KNO_3 + 100\,H_2O : \alpha = 29,49$, $\beta = 0,3057$; $3\,KNO_3 + 100\,H_2O : \alpha = 37,61$, $\beta = 0,2389$; $5\,KNO_3 + 100\,H_2O$: $\alpha = 42,38$, $\beta = 0,1919$. Allgemein ergiebt sich aus diesen Daten, daſs, da die Constante α für Wasser geringer ist als für jegliche Lösung, die Ausdehnung einer *Salzlösung* bei niederen Temperaturen gröſser ist als diejenige von Wasser [1]) und daſs ferner

---

[1]) JB. f. 1881, 1082 f.

bei einer bestimmten Temperatur diese Volumdifferenz zwischen letzterem und einer Salzlösung ihr Maximum erreicht; nämlich dann, wenn für beide der Betrag der Ausdehnung gleich hoch ist. Für Chlornatrium liegen die Maximaldifferenzen für alle Lösungen zwischen 55 und 60°; für Chlorkalium bei oder um 50°. Die Lösungen $2\,NaNO_3 + 100\,H_2O$, $4\,NaNO_3 + 100\,H_2O$ und $KNO_3 + 100\,H_2O$ geben keine Maxima; für die übrigen liegen dieselben um so niedriger, je stärker die Lösung ist; daher für $6\,NaNO_3 + 100\,H_2O$ bei 90 bis 95°, $8\,NaNO_3 + 100\,H_2O$ bei 90°, $10\,NaNO_3 + 100\,H_2O$ bei 80 bis 85°, $12\,NaNO_3 + 100\,H_2O$ bei 80°; für $3\,KNO_3 + 100\,H_2O$ bei 80 bis 85° und für $5\,KNO_3 + 100\,H_2O$ endlich zwischen 75 und 80°. Die Lösungen der Salze mit 8 und 10 NaCl sowie mit 3,5 und 7 KCl haben umgekehrt bei 100° ein geringeres Volum wie Wasser, während dies bei den stärksten Lösungen der anderen Salze nicht zutrifft. Vergleicht man die Volumina der verschiedenen Lösungen desselben Salzes bei 100°, so findet man, dafs Chlorkalium und Chlornatrium ein um so kleineres Volum einnehmen, je stärker die Lösung ist; bei Kaliumnitrat ist das Umgekehrte der Fall; Natriumnitrat verhält sich derart, dafs die schwächeren Lösungen mit 2,4 und 6 Mol. denjenigen von Kaliumnitrat, die stärkeren mit 8,12 und 12 Mol. Salz denen von Chlorkalium und Chlornatrium gleichen. Nach diesen Untersuchungen können also gleiche *Volumina* von *Salzlösungen* verschiedener Stärke nicht mit einander verglichen werden. — Endlich gab Er noch eine *Ausdehnungstabelle* für obige Salze mit Zugrundelegung der Molekularvolumina für 20°, berechnet nach Seiner früher [1]) gegebenen Formel, von welcher Temperatur aufwärts die Molekularvolumina resp. die Ausdehnung bis 100°, von 10 zu 10 Graden, beobachtet wurden, und zwar im Vergleich zu Wasser ($100\,H_2O$). Letztere betrug:

---

[1]) JB. f. 1886, 112.

$t - t'$	H_2O	2 NaCl	4 NaCl	6 NaCl	8 NaCl	10 NaCl
20 bis 30°	4,55	6,0	7,1	7,9	8,5	8,9
30 „ 40	6,18	7,1	7,9	8,5	9,0	9,3
40 „ 50	7,62	8,2	8,6	9,1	9,5	9,8
50 „ 60	8,89	9,2	9,4	9,7	9,9	10,2
60 „ 70	10,12	10,1	10,2	10,3	10,4	10,6
70 „ 80	11,13	11,1	11,0	10,9	10,9	11,0
80 „ 90	12,42	12,1	11,7	11,5	11,3	11,4
90 „ 100	13,48	13,1	12,5	12,0	11,8	11,9

$t - t'$	KCl	3 KCl	5 KCl	7 KCl	$2 NaNO_3$	$4 NaNO_3$	$6 NaNO_3$
20 bis 30°	5,4	6,3	6,9	7,6	7,1	8,1	9,9
30 „ 40	6,6	7,3	7,7	8,3	8,1	9,2	10,6
40 „ 50	7,8	8,3	8,6	8,9	9,1	10,1	11,3
50 „ 60	8,9	9,3	9,5	9,5	10,1	11,1	11,9
60 „ 70	10,2	10,2	10,3	10,3	11,1	12,1	12,6
70 „ 80	11,4	11,2	11,2	10,8	12,1	13,1	13,3
80 „ 90	12,8	12,2	11,9	11,5	13,0	14,0	14,0
90 „ 100	13,8	13,2	12,8	12,2	14,1	15,0	14,7

$t - t'$	$8 NaNO_3$	$10 NaNO_3$	$12 NaNO_3$	KNO_3	$3 KNO_3$	$5 KNO_3$
20 bis 30°	10,8	11,5	12,2	6,0	7,7	8,9
30 „ 40	11,4	12,1	12,6	7,1	8,6	9,7
40 „ 50	12,0	12,6	13,1	8,2	9,5	10,4
50 „ 60	12,7	13,1	13,5	9,4	10,5	11,2
60 „ 70	13,3	13,7	14,1	10,5	11,4	12,0
70 „ 80	13,9	14,1	14,5	11,6	12,3	12,8
80 „ 90	14,5	14,6	15,0	12,7	13,2	13,5
90 „ 100	15,1	15,2	15,4	13,9	14,1	14,3

Aus den Zahlen geht demgemäfs hervor, dafs bei der niederen Temperatur von 20 bis 30°, sowie 30 und 40° das Verhalten der gesammten Salze das gleiche ist: ihre Lösungen dehnen sich sämmtlich stärker aus als Wasser (100 Mol.). Bei ansteigender Temperatur kommt man für *Chlorkalium* und *Chlornatrium* zu Punkten, wobei die Ausdehnung derjenigen für Wasser gleich ist, während dieselben bei höherer Temperatur sich weniger als

letzteres ausdehnen, und zwar um so geringer, je concentrirter die Lösung ist. Bei *Natrium-* und *Kaliumnitrat* ist dies nicht der Fall; diese besitzen im Gegentheil bei höherer Temperatur einen höheren Ausdehnungscoëfficienten, verglichen mit Wasser; das verschiedene Verhalten der vier Salze liegt lediglich an der verschiedenen Wirkung der Temperatur auf ihre Löslichkeit, indem die Nitrate bei höherer Temperatur erheblich löslicher sind als die Chloride; wonach die Lösungen jener beim höheren Erhitzen so zu sagen „verdünnter" werden.

M. Schumann[1]) hat fast zu gleicher Zeit mit Röntgen und Schneider[2]) die *Compressibilität* von *Lösungen* einiger anorganischer Salze und zwar ausschliesslich der *Chloride* untersucht. Auch Er prüfte die scheinbare Compressibilität, berechnete aber daraus die wahre Compressibilität, also diejenige, bei welcher die Volumänderung des Piëzometers in Betracht gezogen ist. Bezeichnet nämlich k die Aenderung der Volumeinheit des Piëzometers vom Volum v, wenn der Druck um 1 atm. zunimmt, so ist, wenn bei einer Druckzunahme von p mm die Volumabnahme Δv beobachtet wird, die scheinbare Compressibilität $\delta = \Delta v / v . 760 / p$, während die wahre Compressibilität $\mu = \Delta v / v . 760 / p + k$ wird. Auf die benutzte Methode braucht hier des Nähern nicht eingegangen zu werden; es genüge die Bemerkung, dass die Druckänderung p an einer U-förmigen, mit Quecksilber gefüllten Glasröhre gemessen, sowie die Beobachtungen der Druckzu- und der Volumabnahme in der üblichen Art mit Lupe u. s. w. gemacht wurden. Die Bestimmung des Volums der benutzten Piëzometer geschah durch Füllung mit, resp. Wägung mit und ohne Wasser; die Salzlösungen waren, kurz bevor sie in das Piëzometer kamen, ausgekocht. Die Daten für k bei den verschiedenen Piëzometern waren: $k . 10^6 = 1{,}35$ für I; $= 0{,}90$ für II; $= 3{,}24$ für III und $= -0{,}84$ für IV. Dafs k auch negativ sein kann, scheint an sich auffällig, kann aber insofern bestehen, als

---

[1]) Ann. Phys. [2] 31, 14 bis 58. — [2]) JB. f. 1886, 129 ff.; die Publication der Schumann'schen Abhandlung wurde durch dessen Krankheit verspätet.

eine Volumverminderung auch positiv in Rechnung zu bringen ist. Die *Volumänderung* des *Wassers* fand Er nach früheren und eigenen Beobachtungen, sowie mittelst der Interpolationsgleichung $\mu = \mu_0 (1 + m.t)$, in welcher μ_0 die Compressibilität des Wassers bei 0° ($\mu_0 . 10^6 = 50{,}3$) und m eine Constante (= Temperaturfactor) bedeutet, im Mittel aus vier Versuchen mit Seinen verschiedenen Piëzometern bei 15° = $\mu . 10^6 = 46{,}36$, ausgedrückt in Millionteln des Volums[1]. Die Lösungen wurden allgemein in Eis- oder Schneebädern untersucht, die meisten indeſs auch bei je zwei Temperaturen. Die folgende Tabelle giebt die scheinbaren und wahren Compressibilitäten der Lösungen von *Chlornatrium*, *Chlorkalium*, *Chlorammonium*, *Chlorcalcium*, *Chlorbaryum* und *Chlorstrontium* bei der angegebenen Temperatur, sowie mit wachsendem Procentgehalte.

Volumänderung wässeriger Chloridlösungen.

Nr.	Procent-Gehalt	Temperatur t^0	Piëzometer-Constante $k . 10^6$	Compressibilität scheinbare für 1 mm	Compressibilität scheinbare für 1 atm.	Compressibilität wahre für 1 atm.
		Chlornatriumlösungen.				
I.	1,32	0°	0,90	0,06419	48,79	49,7
I.	"	16,44	0,90	5784	43,96	44,9
II.	3,51	14,76	1,35	5606	42,61	44,0
III.	13,53	0	1,35	4524	34,38	35,7
III.	"	15,0	1,35	4287	32,58	33,9
IV.	18,18	0,06	1,35	4143	31,49	32,8
IV.	"	21,98	1,35	4224	32,11	33,5
V.	22,16	0	1,35	3492	26,54	27,9
V.	"	16,44	1,35	3532	26,84	28,2
VI.	26,21	0	1,35	3093	23,51	24,9
VI.	"	15,46	1,35	3175	24,13	25,5
		Chlorkaliumlösungen.				
I.	2,52	0°	0,90	0,06195	47,08	48,0
I.	"	15,85	0,90	6209	47,19	48,1
II.	5,35	0	0,90	5891	44,77	45,7
II.	"	16,01	0,90	5435	41,28	42,2
III.	10,68	0	1,35	5539	42,09	43,4
III.	"	15,21	1,35	5079	38,61	40,0
IV.	16,81	0	0,90	5701	35,73	36,6
IV.	"	13,75	0,90	4550	34,58	35,5
V.	22,83	0	0,90	4329	32,90	33,8

[1] Vgl. die Zahlen von Quincke (wie auch Grassi), JB. f. 1883, 235.

Nr.	Procent-Gehalt	Temperatur t^0	Piëzometer-Constante $k \cdot 10^6$	Compressibilität scheinbare für 1 mm	Compressibilität scheinbare für 1 atm.	Compressibilität wahre für 1 atm.
			Chlorammoniumlösungen.			
I.	2,29	0°	1,35	0,06521	49,56	50,9
I.	„	18,35	1,35	5709	43,39	44,7
II.	11,62	0,05	1,35	5531	42,04	43,4
II.	„	20,85	1,35	5193	39,47	40,8
III.	17,58	0	1,35	5294	40,26	41,6
III.	„	16,98	1,35	5226	39,72	41,1
IV.	21,58	0	1,35	4957	37,67	39,0
IV.	„	21,01	1,35	4483	34,07	35,4
V.	26,30	18,66	1,35	4227	32,13	33,5
			Chlorcalciumlösungen.			
I.	3,86	0,05°	1,35	0,06190	47,04	48,4
I	„	17,14	1,35	6254	47,53	48,9
II.	8,01	0	0,90	5308	40,34	41,2
II.	„	16,34	0,90	5960	45,30	46,2
III.	14,08	0	0,90	4620	35,12	36,0
III.	„	15,53	0,90	4680	35,57	36,5
IV.	22,50	0	1,35	3962	30,11	31,5
IV.	„	16,96	1,35	3867	29,39	30,7
V.	23,06	0,04	1,35	3786	28,77	30,1
V.	„	22,10	1,35	3842	29,19	30,5
VI.	28,23	0,12	1,35	3161	24,03	25,4
VI.	„	15,69	1,35	3522	26,76	28,1
VII.	37,89	17,68	0,90	2476	18,82	19,7
			Chlorbaryumlösungen.			
I.	2,11	0°	1,35	0,06409	48,71	50,1
I.	„	18,91	1,35	5706	43,37	44,7
II.	4,52	0	0,90	6030	45,82	46,7
II.	„	19,06	0,90	5598	42,54	43,4
III.	10,84	0,04	0,90	5625	42,75	43,7
III.	„	21,31	0,90	5284	40,15	41,1
IV.	18,44	0	1,35	4946	37,58	38,9
IV.	„	21,21	1,35	4875	37,04	38,4
V.	20,16	0	1,35	4696	35,70	37,1
V.	„	18,90	1,35	4555	34,62	36,0
			Chlorstrontiumlösungen.			
I.	1,24	0,01°	1,35	0,06885	52,32	53,7
I.	„	16,30	1,35	5794	44,03	45,4
II.	6,43	0	1,35	5834	44,34	45,7
II.	„	18,73	1,35	5406	41,09	42,4
III.	17,70	0,17	1,35	4507	34,26	35,6
III.	„	17,57	1,35	4720	35,87	37,2
IV.	27,20	0	1,35	3847	29,23	30,6
IV.	„	19,69	1,35	4068	30,91	32,3

In der Tabelle fällt namentlich eine Anomalie auf, darin bestehend, dafs sehr verdünnte Lösungen von Chlorkalium und Chlorcalcium bei 15°, sowie von Chlorammonium, Chlorbaryum und Chlorstrontium bei 0° eine gröfsere Compressibilität als Wasser zeigen. Es giebt also offenbar *Salze*, deren Lösungen compressibler sind, als die Compressibilität desjenigen Bestandtheils der Lösung (Wasser), der am meisten compressibel ist; oder vielmehr, es scheint, dafs geringe Mengen bestimmter Salze die Compressibilität des *Wassers* erheblich modificiren, d. h. erhöhen können (vergl. Braun, diesen JB. S. 135 ff.). Diese Erhöhung hängt im Uebrigen von der Temperatur ab. Sonst fand sich 1) dafs die Compressibilität wässeriger *Lösungen* des gleichen Salzes bei der gleichen Temperatur im Allgemeinen um so kleiner ist, je concentrirter die Lösung; 2) dafs sämmtliche untersuchte verdünnte Salzlösungen die Anomalie des Wassers zeigen, wonach sie bei 0° eine gröfsere Compressibilität als bei höherer Temperatur besitzen. Während ferner 3) die Lösungen von *Chlorammonium* und *Chlorbaryum*, wahrscheinlich auch diejenigen von Chlorkalium, die Eigenschaft besitzen, bei jeder Concentration mit wachsender Temperatur (wie das Wasser) weniger compressibel zu werden, verhalten sich dagegen 4) die Lösungen von *Chlornatrium*, *Chlorcalcium* und *Chlorstrontium* von einer bestimmten, bei den einzelnen Salzen sehr verschiedenen Concentrationen an wie die meisten Flüssigkeiten: die Compressibilität wächst allgemein mit der Temperatur. 5) Derjenige Concentrationsgrad, von dem an die Lösungen dieser drei Salze sich normal verhalten, liefert für jedes derselben eine Lösung mit der Eigenschaft, dafs ihre Compressibilität von der Temperatur unabhängig ist. Ordnet man endlich 6) die Salze nach der Gröfse der Compressibilität, so zeigt sich mit ihren übrigen chemischen Eigenschaften allgemein keine Analogie, mit Ausnahme von Strontium- gegenüber Baryum- und Calciumchlorid. Bei 0° für zehnprocentige Lösungen wurde nämlich folgende Reihenfolge beobachtet: Chlorammonium — Chlorbaryum — Chlorkalium — Chlorstrontium — Chlorcalcium — Chlornatrium, so dafs also letzteres Salz die gröfste Compressibilität (in Lösung) zeigt. — Eine einfache Beziehung der

Compressibilität zur *Dichte* läfst sich nicht ermitteln, dagegen konnte durch folgende Gleichung eine solche zum *Aequivalentgewicht* ausgedrückt werden: $(\mu_0 - \mu_p) . M_s = c$. In dieser bezeichnet μ_0 die Compressibilität des Wassers und μ_p diejenige einer p-procentigen Salzlösung bei gleicher Temperatur, M_s das Aequivalentgewicht des gelösten Salzes und c eine Constante. Letztere stellt wenigstens angenähert den gleichen Werth, mit Ausnahme allerdings der Chlorammoniumlösungen, vor. Folgende Tabelle betrifft 15 procentige Lösungen, für welche die Constante die kleinsten Abweichungen zeigt:

Lösung von	Compressibilität μ_p bei 0^0	Aequivalentgewicht M_s	$(\mu_0 - \mu_p) . M_s$	Abweichung vom Mittel
$BaCl_2$	0,0000411	208	0,00171	− 3
$(KCl)_2$	386	149	174	0
$SrCl_2$	380	158	178	+ 4
$CaCl_2$	355	117	164	− 10
$(NaCl)_2$	348	111	181	+ 7
			Mittel: 0,00174	

Endlich bestimmte Schumann noch den *Contractionsdruck* in der Volumeinheit wässeriger *Chloridlösungen*, sowie denjenigen der Lösungen mit äquivalenten Mengen Salz, aus welcher Untersuchung folgende Resultate hervorzuheben sind: 1) Der Contractionsdruck resp. *Dilatationszug* wässeriger Chloridlösungen ist der Anzahl von gelösten Salzmolekülen nicht proportional, vielmehr erzeugen die ersten Moleküle Salz einen relativ gröfseren Contractionsdruck resp. kleineren Dilatationszug als die folgenden; welches Resultat mit der bekannten Thatsache übereinstimmt, dafs die ersten Moleküle Salz in einer Lösung gegenüber den folgenden die relativ gröfste Contraction resp. kleinste Dilatation erzeugen. Ferner sind 2) die Contractionsdrucke der Chloridlösungen mit äquivalenten Mengen Salz in der gleichen Menge Wasser einander proportional und insbesondere diejenigen von Chloriden der *Erdalkalien* einander gleich.

W. C. Röntgen und J. Schneider[1]) haben indefs gegen

[1]) Ann. Phys. [2] 31, 1000.

die von Schumann (oben S. 147) gemachte Beobachtung, dafs die *Compressibilität* verdünnter *Salzlösungen* (von *Chlorkalium* und *Chlorcalcium* bei circa 15°, von *Chlorammonium* und *Chlorstrontium* bei 0°) eine gröfsere sein könne als Wasser, hervorgehoben, dafs dieselbe mit Ihren[1]) Erfahrungen im directen Widerspruch stehen. Sie haben Ihre Untersuchungen auch in der Folge wiederholt und bestätigt gefunden. — Hieran anschliessend theilten Sie zunächst mit, dafs die Compressibilität von lufthaltigem gegenüber luftfreiem *Wasser* keine erheblichen Verschiedenheiten zeige; sie sind geringer als 2 Prom. Ferner fanden Sie, dafs die relative scheinbare Compressibilität von *Chlornatrium* den Werth 0,049 zeige; eine Zahl, die nicht erheblich verschieden ist von derjenigen (0,044), welche man erhält, wenn man in der früher benutzten (für Lösungen zulässigen) Formel[2]) die Anzahl der Salzmoleküle (n) in 1 g Wasser gleich ∞ setzt ($n = \infty$). Die wahre Compressibilität (also mit Berücksichtigung der Compressibilität des Glases) würde nach dieser Berechnung sein: $= 4{,}8 \, . \, 10^{-6}$, während sie sich nach directen Versuchen zu $5{,}0 \, . \, 10^{-6}$ ergab.

Eine Abhandlung von C. E. Guillaume[3]) über die *Compressibilität* von *Flüssigkeiten* behandelt im Wesentlichen die mechanische Aufgabe, für dehnbare Behälter (*Piëzometer*) entsprechende Correcturen anzubringen.

E. H. Amagat[4]) hat im Verlauf Seiner[5]) Untersuchungen über die *Compressibilität* von *Flüssigkeiten* diejenige des *Wassers* innerhalb der Temperaturen 0 und 50° untersucht, namentlich rücksichtlich des *Dichtemaximums*. Er fand, dafs unter 200 atm. Druck dasselbe zwischen 0 und 0,5° lag, dafs es ferner unter 700 atm. noch unterhalb 0° gelegen ist. Aus den im Uebrigen von Ihm construirten Curven geht hervor, dafs zwischen zwei gegebenen Drucken das Wasser, entgegengesetzt den übrigen

---

[1]) JB. f. 1886, 129 ff. — [2]) $n = a v'' / 1 - v''$, worin n die Anzahl der in 1 g Wasser gelösten Mol. Substanz, a eine Constante und v'' die in der Volumeinheit der Lösung enthaltene Substanz bedeutet. — [3]) Arch. ph. nat. [3] 17, 177 bis 191. — [4]) Compt. rend. 104, 1159. — [5]) JB. f. 1886, 128 f.

Flüssigkeiten, bei Erhöhung der Temperatur, seinen Compressibilitätscoëfficienten vermindert, resp. den Ausdehnungscoëfficienten vergröſsert, in Uebereinstimmung also mit dem Verhalten des Dichtemaximums bei der Druckvermehrung, sowie mit den Resultaten von Pagliani und Vincentini [1]). Bei sehr hohem Druck indessen (3000 atm.) und genügender Temperaturerhöhung (oberhalb 50°) [2]) verhält sich jedoch das Wasser bezüglich seiner Compressibilitätscoëfficienten wie andere Flüssigkeiten.

Demselben [3]) ist es ferner gelungen, den *Chlorkohlenstoff* CCl_4 durch hohen Druck in den festen Zustand überzuführen, und zwar unter Anwendung eines cylinderförmigen Compressions-*apparates* von Bronze, welcher einen elektro-magnetischen Bolzen trug, der an einer eisernen Platte befestigt war, die zur Comprimirung diente. Beim Schlieſsen des Stromes fuhr der Bolzen mit der Kappe nieder auf die Flüssigkeit und zwar konnte auf die Art der Druck bis zu 1500 atm. ca. gesteigert werden, bei welchem der Chlorkohlenstoff unter jeder Bedingung in eine feste Substanz verwandelt wurde. Um den Proceſs wirklich zu sehen, resp. die Krystallbildung zu erkennen, beschrieb Er noch eine Vorrichtung, wonach elektrisches Licht die eisernen Platten, die nunmehr in Hartglas mit einer dünnen Elfenbeinhülle eingefaſst waren, erleuchtete. Der Apparat war im Uebrigen mit Wasser von constanter Temperatur, resp. Eis oder einer Kältemischung umgeben. Bei folgenden Temperaturen waren folgende Drucke nöthig, um die Erstarrung des Chlorkohlenstoffs zu erwirken: bei — 19,5° ... 210 atm., bei 0° ... 620 atm., bei 10° ... 900 atm. und endlich bei + 19,5 ... 1160 atm. — Nach einem einzigen Versuche wurde der Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 (*Tetrachloräthylen*) bei 0° unter 900 atm. Druck noch nicht zum Erstarren gebracht; auſserdem fand Er, daſs *Benzol* bei 22° unter 700 atm. ca. fest wird.

Derselbe [4]) hat endlich die *Ausdehnungscoëfficienten* von comprimirten *Flüssigkeiten*, insbesondere diejenigen des *Wassers*

---

[1]) JB. f. 1884, 109. — [2]) Nach Pagliani und Vincentini (JB. f. 1884, 109) bei 63°. — [3]) Compt. rend. 105, 65. — [4]) Daselbst S. 1121.

festgestellt. Die Flüssigkeiten waren *Methyl-*, *Propyl-* und *Allylalkohol*, *Aceton*, *Aethylchlorid*, *-bromid* und *-jodid*, *Phosphorchlorür*, sowie *Aethylalkohol*, *Aethyläther* und *Schwefelkohlenstoff*. Abgesehen vom Wasser, gab Er nur für die letzteren drei Körper die entsprechenden numerischen Daten und diese nicht absolut, da die Ausdehnung des Piëzometers nicht berücksichtigt wurde. Mit Ausnahme vom Wasser (s. oben) vermindert sich der Ausdehnungscoëfficient der Flüssigkeiten bei der Druckerhöhung und vergrössert sich ferner unter normalem Druck bei Temperaturerhöhung; indefs fallen die Werthe der Vergröfserung in die Grenzen der Beobachtungsfehler, wenn, wie im vorliegenden Falle, bei hohem Druck operirt wurde. Die nachstehende Tabelle enthält die Werthe für Aether und Schwefelkohlenstoff zwischen 0 und 50°, diejenigen des Aethylalkohols zwischen 0 und 40° und zwar innerhalb der angegebenen Drucke in atm.

Atmosphären.

	1	500	1000	1500	2000	2500	3000
Aether	0,001700	0,001118	0,000909	0,000772	0,000700	0,000631	0,000558
Schwefelkohlenstoff .	0,001212	0,000940	0,000828	0,000735	0,000666	0,000630	0,000581
Aethylalkohol . . .	0,001109	0,000866	0,000730	0,000673	0,000613	0,000556	0,000524
Wasser.							
Von 0 bis 10° . . .	0,000012	0,000156	0,000250	0,000315	0,000352	0,000338	0,000383
„ 0 „ 30° . . .	0,000138	0,000229	0,000302	0,000340	0,000382	0,000420	0,000415
„ 0 „ 50° . . .	0,000236	0,000295	0,000347	0,000383	0,000408	0,000428	0,000413

Aus diesen Daten ist hervorzuheben, dafs der Ausdehnungscoëfficient vom Aether bei 3000 atm. auf 1/3 seines ursprünglichen Werthes (für 1 atm.) reducirt wird; dafs ferner, obschon beim Vergleich von Schwefelkohlenstoff mit Aether letzterer dehnbarer als ersterer ist, dennoch bei 3000 atm. der Dilatationscoëfficient von Schwefelkohlenstoff überwiegt. Was endlich das Wasser betrifft, so wächst zunächst sein Coëfficient sehr rasch mit dem Druck, dieses Wachsthum vermindert sich sodann und verschwindet bei 2500 atm. Während ferner das Wachsthum der Ausdehnung mit der Temperatur bei geringen Drucken sehr beträchtlich ist,

vermindert es sich erheblich mit wachsenden Drucken, so dafs es unter 3000 atm. vielmehr bei höherer Temperatur (0 bis 50°) geringer ist, als bei niederer (0 bis 30°); hier also in Uebereinstimmung mit den anderen Flüssigkeiten (s. oben).

Svante Arrhenius[1]) untersuchte eine grössere Menge verdünnter wässeriger *Lösungen* auf ihre *innere Reibung*. Letztere (η) wird, wenn s und t das specifische Gewicht resp. die Ausflufszeit der Lösung vorstellen, ferner S und T die entsprechenden Grössen für Wasser bei der gleichen Temperatur, durch die Gleichung $\eta = s.t/S.T$ ausgedrückt. Die Versuchsmethode bestand in der Messung der Zeiten, innerhalb welcher ein bestimmtes Quantum Flüssigkeit, das sich in einer kleinen Kugel befand, aus einem Capillarrohr ausflofs; der dazu dienende *Apparat* ist im Original ausführlich beschrieben. In folgender Tabelle sind die Reibungscoëfficienten einer Anzahl nichtleitender *organischer Verbindungen* verzeichnet, die in (dem Volum nach) einprocentiger Lösung bei 0° und 24,7° (resp. 25°) gemessen, oder vielmehr mittelst der von Ihm (nach Versuchen an 2- bis 10 procentigen Lösungen) geprüften Formel $\eta = H(x,y) = A^x.B^y$ berechnet wurden, in welcher A und B specifische Constanten repräsentiren.

1(volum)-procentige Lösungen.

Flüssigkeit	η		Flüssigkeit	η	
	bei 0°	bei 24,7°		bei 0°	bei 24,7°
Methylalkohol . .	1,029	1,021	Aceton	1,022	1,019
Aethylalkohol . .	1,045	1,030	Methylformiat . .	1,011	1,010
Propylalkohol . .	1,050	1,032	Aethylformiat . .	1,019	1,015
Isopropylalkohol .	1,055	1,036	Propylformiat . .	1,026	1,017
Butylalkohol . . .	1,045	1,030	Methylacetat . . .	1,026	1,018
Isobutylalkohol . .	1,050	1,033	Aethylacetat . . .	1,031	1,022
Isoamylalkohol . .	1,043	1,031	Propylacetat . . .	1,037	1,020
Trimethylcarbinol	1,057	1,040	Glycerin	1,035	1,023
Dimethyläthylcarbinol	1,059	1,040	Rohrzucker . . .	1,068	1,046
			Mannit	1,051	1,043
Glycol	1,030	1,026	Dextrose	1,044	1,040
Aethyläther . . .	1,040	1,026	Milchzucker . . .	1,046	1,040
Allylalkohol . . .	1,041	1,026			

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 285 bis 298.

An diesen Zahlen fällt auf, dafs, obschon eine Reihe der verzeichneten Stoffe (Methylalkohol, Aethyläther, Aceton, Aethylformiat, Propylformiat, Methyl-, Aethyl- und Propylacetat) eine geringere Reibung[1]) als Wasser besitzen, dennoch ihre wässerige Lösung Reibungsconstanten zeigen, die gröfser als Wasser (1) sind. Sodann zeigt sich allgemein, dafs η mit steigender *Temperatur* abnimmt und zwar anscheinend stärker, wenn die Reibung grofs, als wenn sie klein ist. Es nähern sich mithin bei höherer Temperatur die Werthe für die relative innere Reibung einander und ferner demjenigen des Wassers = 1. Für Mischungen obiger Lösungen war kein erheblicher Unterschied zwischen den beobachteten und berechneten Zahlen zu finden; ähnlich war dies der Fall bei den Mischungen obiger Körper mit *elektrolytisch* leitenden *Salzlösungen* (1,5-normales *Chlorammonium*, 0,9-normales *Kupfernitrat*, 0,75-normales *Natriumsulfat*, 2-normales *Chlornatrium* und 0,75-normales *Kupfersulfat*), sowie dieser Salzlösungen selbst und ihrer Mischungen untereinander. Letztere Mischungen waren derart bereitet, dafs keine chemischen Wirkungen auftraten. Endlich prüfte Er einige Normal-Salzlösungen auf die innere Reibung und stellte die Daten dafür mit dem von Kohlrausch[2]) bestimmten *Leitungsvermögen* derselben folgender Tabelle gemäfs zusammen. Letztere enthält auch Bestimmungen der inneren Reibung nach Kreichgauer, die schon vor Jahren gemacht, aber bis jetzt nicht veröffentlicht wurden. Die Lösungen sind nach ansteigendem Reibungscoëfficienten geordnet.

---

[1]) Vgl. die Zahlen von Pribram und Handl, JB. f. 1881, 81 ff. — [2]) JB. f. 1885, 271.

Lösung	Innere Reibung		Leitungsvermögen
	Arrhenius	Kreichgauer	
Jodkalium, KJ	0,912	0,93	968 . 10—8
Kaliumnitrat, KNO_3	0,959	0,97	752
Chlorammonium, NH_4Cl	0,977	0,98	907
Chlorkalium, KCl	0,978	—	919
Natriumnitrat, $NaNO_3$	1,051	1,06	617
Chlornatrium, $NaCl$	1,093	1,08	695
Kaliumsulfat, $^1/_2 K_2SO_4$	1,101	1,09	672
Chlorbaryum, $^1/_2 BaCl_2$	1,107	1,11	658
Kaliumcarbonat, $^1/_2 K_2CO_3$	1,142	1,15	660
Chlorlithium, $LiCl$	1,147	1,15	591
Chlorzink, $^1/_2 ZnCl_2$	1,189	1,18	514
Natriumsulfat, $^1/_2 Na_2SO_4$	1,230	1,23	475
Kaliumacetat, CH_3CO_2K	1,258*)	—	594
Lithiumsulfat, $^1/_2 Li_2SO_4$	1,299	1,28	386
Zinksulfat, $^1/_2 ZnSO_4$	1,362	1,35	249
Kupfersulfat, $^1/_2 CuSO_4$	1,368	—	241
Magnesiumsulfat, $^1/_2 MgSO_4$ . . .	1,379	1,37	270

*) Berechnet aus halbnormalem Kaliumacetat (= 1,121).

Man ersieht hieraus, dafs innere Reibung und Leitungsvermögen in sehr geringen Zusammenhang mit einander stehen, obschon eine gewisse Beziehung zu existiren scheint. Dafs einige der vorstehenden Salze, wie ersichtlich, die Reibung des Wassers vermindern, umgekehrt, wie die Nichtelektrolyte (oben), kann wohl nur in dem Sinne gedeutet werden, dass beide Substanzen (Elektrolyte und Nichtelektrolyte) sehr verschieden constituirt sind. Diejenigen Salze, welche die Reibung des Wassers vermindern, sind die besten *Elektricitäts*leiter, woraus Arrhenius u. A. den Schlufs zieht, dafs ihre *Moleküle* binär (aus activen und inactiven, überwiegend activen) zusammengesetzt sind, während die anderen Salze aus lediglich inactiven Molekülen bestehen [1]). Es müfste dann den activen Molekülen die Fähigkeit zugesprochen werden, die innere Reibung des Wassers zu verringern und umgekehrt den inactiven, sie zu vergröfsern. Nach früheren Untersuchungen [2]) scheinen in *Lösungen* sämmtliche *Salze* bei äufserster

---

[1]) Vgl. die JB. f. 1885, 267 f. erwähnte „Theorie der Elektrolyse". — [2]) Daselbst.

Verdünnung in active Moleküle zu zerfallen, welche letztere als *dissociirt* zu betrachten wären.

W. König[1]) veröffentlichte eine lediglich theoretische Abhandlung über die Bestimmung von *Reibungscoëfficienten* tropfbarer *Flüssigkeiten* mittelst drehbarer Schwingungen.

Auch O. E. Meyer[2]) brachte eine wesentlich mechanische Abhandlung über die Bestimmung der *inneren Reibung* von *Flüssigkeiten* und *Lösungen*, sowie der *Luft* und zwar Bezug nehmend auf die in obiger Arbeit von König benutzten Methoden und Rechnungen. Neue Beobachtungen sind, abgesehen von den mit den verschiedenen Methoden für Wasser vergleichsweise erhaltenen, in der Abhandlung nicht angegeben, dagegen die früher[3]) mit *Wasser*, sowie Lösungen von *Alaun*, *schwefelsaurem Natrium*, *schwefelsaurem Kalium*, *salpetersaurem Natrium*, *salpetersaurem Kalium*, *Rüböl* und endlich *Luft* gewonnenen Resultate nach einer neuen, abgeänderten Formel umgerechnet.

Aus einer kurzen Mittheilung von J. F. Main[4]) über die *Viscosität* von *Eis* geht hervor, dafs, wenn Eis bei Temperaturen zwischen —2,6° und —0,5° mit Hülfe von aufgelegten Gewichten der Dehnung unterworfen wird, es sich gleichmäfsig ausdehnt in Gröfsen, welche von der Temperatur und dem Druck abhängen. In den Versuchen wurde ein Stück von ungefähr 234 mm Länge belastet mit 2 bis 4,3 kg per qcm; es ergab sich eine totale Ausdehnung von 11 mm in neun Tagen, bei einem zweiten Versuch (mit geringerer Belastung) eine solche von 1,8 mm in fünf Tagen, bei einem dritten (in verhältnissmäfsig hoher Temperatur) von 1,7 mm in drei Tagen. — Um völlig luftfreies Eis zu erhalten, wurde ausgekochtes Wasser zum Gefrieren gebracht, danach wieder aufgethaut und von Neuem gefrieren lassen. Die Enden der Eisstücke liefs Er in konische Metallrahmen einfrieren, die in seinem Mefsapparat eingesetzt waren.

S. Pagliani und E. Oddone[5]) berichteten über die *Reibungscoëfficienten* von *Salpetersäure* verschiedener Concentration. Sie

---

[1]) Ann. Phys. [2] 32, 193. — [2]) Daselbst [2] 32, 642 bis 659. — [3]) Aus den Jahren 1861, 1863 und 1865; in den JB. nicht übergegangen. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 42, 329. — [5]) Ann. Phys. Beibl. 11, 415.

beobachteten η' für 0° und ca. 17°, bestimmten daraus die Constanten η_0 und a der Formel $\eta_t = \eta_0/(1 + a t)$ und berechneten endlich hiernach η_{10}. Die Werthe von η_0, η_{10} und a sind in folgender Tabelle verzeichnet:

HNO_3 Proc.	η_0	η_{10}	a
100,0	0,02275	0,01770	0,02256
72,85	0,03276	0,02456	0,03338
71,24	0,03288	0,02465	0,03337
67,82	0,03422	0,02579	0,03226
66,6	0,03475	0,02584	0,03473
64,3	0,03560	0,02676	0,03305
61,56	0,03459	0,02604	0,03285
58,1	0,03295	0,02470	0,03335
53,87	0,02945	0,02324	0,02668
0	0,01775	0,01309	—

Es zeigt mithin die Lösung der Salpetersäure ein Maximum des Reibungscoëfficienten und zwar rückt dasselbe mit der Temperatur zu höheren Concentrationen auf, gegenüber der *Essigsäure* [1]) deren Reibungsmaximum unabhängig von der Temperatur ist. Es scheint, dafs die Zersetzlichkeit der Salpetersäure die Verschiedenheit von dem Verhalten der Essigsäure bedingt.

W. W. J. Nicol [2]) setzte Seine [3]) Untersuchungen über die *übersättigten Salzlösungen* fort. Er führte für Seine Ansicht, dafs dieselben nichts anderes als Lösungen von wasserfreiem Salz seien, noch folgende Versuche an, speciell zum Beweise, dafs 1) gewöhnliche und übersättigte Lösungen die gleiche Constitution besitzen und 2) übersättigte Salzlösungen das Salz nicht im hydratischen Zustande enthalten. Da offenbar eine z. B. bei 30° gesättigte Lösung bei Erniedrigung ihrer Temperatur übersättigt, bei Erhöhung derselben aber ungesättigt wird, so prüfte Er einige physikalische Constanten einer solchen Lösung, welche sich, falls Uebersättigung nicht eine lediglich physikalische, sondern eine chemische Aenderung bedingte, demgemäfs bei ver-

[1]) Vgl. Noack, JB. f. 1886, 107 f. — [2]) Chem. Soc. J. 51, 389. — [3]) JB. f. 1885, 91.

schiedenen Temperaturen als verschieden ergeben müfsten; und zwar zunächst die *elektrische Leitfähigkeit*[1]) derselben. Die betreffende, bei 30° gesättigte Lösung wurde demgemäfs auf 60° erwärmt und sodann der specifische Widerstand beim Sinken der Temperatur von 5 zu 5 Graden bis zu 10° oder auch niedriger geprüft. Es ergab sich hiernach die Bestätigung der Heim'schen[1]) Resultate, wonach eine Aenderung der Leitfähigkeit bei Aenderung der Temperatur nicht eintrat. Ferner untersuchte Er die *specifische Zähigkeit* (*Viscosität*) der Lösungen, und zwar von *Natriumsulfat*, *Natriumthiosulfat* und gewöhnlichem *phosphorsaurem Natrium* ($NaHPO_4$). Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten, in welcher die Viscosität ausgedrückt ist in Ausflufszeiten (Minuten?) der Salzlösung, multiplicirt mit 100 und dividirt durch die Ausflufszeiten von reinem Wasser bei 20°.

t^0	Na_2SO_4	t^0	$Na_2S_2O_3$	t^0	Na_2HPO_4
20,0	459,4	20	834,4	20	405,4
24,9	388,2	25	685,2	25	340,4
30,0	332,9	30	574,5	30	291,3
31,1	322,9	—	—	—	—
32,2	313,2	—	—	—	—
33,2	304,6	—	—	—	—
34,2	297,1	—	—	—	—
35,1	289,8	35,1	487,1	35	251,8
40,0	254,2	40,0	420,7	40	220,3
Stärke	45 : 100		79 : 100		26 : 100
Sättigungstemperatur	31,2°		28°		31°

Die hiernach construirten Viscositätscurven (welche im Original in einer Tabelle niedergelegt sind) zeigen durchaus gleichmäfsige Construction, mithin nichts an, was auf eine Aenderung der Constitution der Lösung schliefsen liefse. Ein gleiches Resultat ergab drittens die Untersuchung der *Ausdehnung* von übersättigten Lösungen, welche Er indefs nur qualitativ in der

[1]) Vgl. Heim, JB. f. 1886, 269.

Weise prüfte, dafs Er die bei ungefähr 30° gesättigte Salzlösung in einen mit einem hohlen Stopfen verschlossenen Glaskolben brachte, welcher Stopfen sodann mit einer langen Glasröhre von gleichmäfsiger Weite versehen wurde, die in mm eingetheilt war. Dieselbe war ferner mit einer Glashülle umgeben, durch welche Wasser von der Leitung in einem stetigen Strome flofs. Die Lösung, welche den Kolben beinahe füllte, wurde mit einer Lage von Paraffinöl übergossen, nunmehr der Stopfen mit dem Rohre aufgesetzt, der Kolben in ein Wasserbad gesetzt, neben einem Thermometer, und erhitzt. Der Inhalt einer mm-Abtheilung des Rohrs verhielt sich zu demjenigen des Kolbens etwa wie 3:200 000 und wurde mit diesem *Apparat* die *Ausdehnung* zwischen 20 und 40° gemessen. Die dazu dienenden Salze waren *Natrium-*, *Zink-* und *Magnesiumsulfat* sowie *Natriumcarbonat*, von denen resp. 44 g Na_2SO_4, 64 g $ZnSO_4$, 41 g $MgSO_4$ und 38 g Na_2CO_3 in 100 g Wasser bei 30° gelöst wurden. Das Resultat war: eine völlig gleichmäfsige Ausdehnung der Lösungen zwischen 20 und 40°, so dafs auch aus diesem Versuch auf die völlig einheitliche Constitution dieser Lösungen zwischen der angegebenen Temperatur zu schliefsen wäre. Endlich constatirte Er auch, dafs die specifische *Viscosität*, welche nach Obigem bei verschiedenen Temperaturen völlig gleichmäfsig sich änderte, mit der Menge des aufgelösten Salzes bei constanter Temperatur (20°) nicht minder gleichmäfsig wuchs, wie in folgender Tabelle für *Natriumsulfat*, *-phosphat* und *-carbonat* gezeigt ist, in welcher x die Theile Salz in 100 Thln. Wasser angiebt.

$x:100$	Na_2SO_4	$x:100$	Na_2HPO_4	$x:100$	Na_2HPO_4
10,0	134,7	5,0	124,2	10,0	165,3
12,5	146,0	7,5	139,2	12,5	189,4
15,0	158,8	10,0 *)	156,6	15,0	219,2
17,5	173,1	12,5	178,2	17,5	253,4
20,0 *)	188,4	15,0	205,6	20,0 *)	292,9
22,5	205,7	—	—	22,5	342,3
25,0	224,2	—	—	25,0	401,2
27,5	245,5	—	—	27,5	466,3
30,0	268,4	—	—	30,0	546,3

*) Beinahe gesättigt.

Für die Beweisführung des oben ad 2) genannten Satzes, dafs *übersättigte Salzlösungen* das Salz nicht im hydratischen oder wenigstens nicht in dem Zustande derjenigen Hydratation enthalten, in welchem es auskrystallisirt, führte Er einen Versuch an, wonach *Natriumthiosulfat* aus übersättigter Lösung (durch Schmelzen der gewöhnlichen, wasserhaltigen Krystalle $+ 5 H_2O$ gewonnen) bei der Temperatur von 16 bis 21° über Schwefelsäure gestellt, Krystalle absonderte, aus deren Mutterlauge solche der Formel $(Na_2S_2O_3)_2 . 3 H_2O$ oder wahrscheinlicher $Na_2S_2O_3 . H_2O$ ausfielen. Die Lauge also, die als übersättigte Lösung angesehen werden konnte, schied das Salz verbunden mit weniger Wasser ab, als es aus der gewöhnlichen Lösung erscheint. Er modificirte demgemäfs auch Seine frühere Ansicht dahin, dafs allgemein eine *Salzlösung* nicht geradezu wasserfreie Salzmoleküle in Auflösung zu haben brauche, sondern nur solche, die gegenüber dem auskrystallisirenden Salz eine geringere Menge gebundenes Wasser enthalten. Uebersättigte Lösungen würden dann demgemäfs auch nur in vereinzelten Fällen lediglich wasserfreies Salz einschliefsen. — Ueber ein paar Bemerkungen in obiger Abhandlung, betreffend die Ansichten von Sp. U. Pickering über die *Natur der Lösung*, entspann sich eine Discussion zwischen Diesem[1]) und Nicol[2]).

C. Bender[3]) hat Seine[4]) Studien über *Salzlösungen*, speciell über die *„correspondirenden"* Lösungen, fortgesetzt. Er fand nunmehr, dafs correspondirende *Chlornatrium*- und *Chlorlithium*lösungen das Verhältnifs der Molekülzahl = 2 : 3 besitzen. Dies gilt sowohl für den Ausdehnungscoëfficienten α_{15-20^0} und α_{20-25^0} als auch für die Dichte bei 15°. Bei Vermischen dieser Lösungen tritt demzufolge keine wesentliche Contraction ein. Ferner sind correspondirende *Chlornatrium*- und *Chlorammonium*lösungen solche mit dem Molekülzahlverhältnifs 4 : 5; ebenfalls für den obigen Ausdehnungscoëfficienten und die Dichte bei 15°. Für Chlornatrium- und *Chlorbaryum*lösungen gelang es nicht, ein sicheres

---

[1]) Chem. News 55, 152 (Corresp.). — [2]) Daselbst 55, 187 (Corresp.). — [3]) Ann. Phys. [2] 31, 872. — [4]) JB. f. 1883, 60 ff. und besonders JB. f. 1884, 117 ff.

Resultat zu erhalten, doch ist es wahrscheinlich, dafs ihre correspondirenden Lösungen für den Ausdehnungscoëfficienten α_{15-20° und die Dichte d_{15} in dem Molekülzahlverhältnifs 2 : 1 ($CaCl_2$ als wasserfrei) stehen. Auch für *Chlorkalium-Chlorbaryum* gilt dieses Verhältnifs bezüglich der gleichen physikalischen Constanten; in Verbindung mit den früheren [1]) können daher für Dichte und Ausdehnungscoëfficient als correspondirende Lösungen mit Sicherheit gelten: $NaCl_{\mu=n}$; $KCl_{\mu=n}$; $1/2\,BaCl_{\mu=n}$; $NH_4Cl_{\mu=5/4n}$; $LiCl_{\mu=3/2n}$. — Der elektrische Theil Seiner Untersuchungen wird unter Elektricität besprochen werden.

J. Traube und O. Neuberg [2]) haben eine von G. Bodländer Ihnen mitgetheilte Beobachtung weiter verfolgt, wonach beim Auflösen von *Ammoniumsulfat* in Gemischen von *Alkohol* und Wasser bei bestimmten Concentrationen die Flüssigkeit sich plötzlich in zwei wohlgesonderte Schichten trennt. Sie fanden zunächst, dafs diese Erscheinung nicht nur Ammoniumsulfat, sondern eine Reihe anderer Körper (z. B. Kali und Natron, Natriumphosphat, Kalium- und Natriumcarbonat, Natrium-, Magnesium- Zinksulfat, Kalialaun u. a. m.) gleichfalls hervorbringen. Näher studirt wurde indefs nur das Verhalten von Ammoniumsulfat. Sie erhitzten zu dem Ende in einer 2 Liter haltenden cylindrischen Flasche die wässerige Salzlösung (340 g Salz im Liter) einige Grade oberhalb der Versuchstemperatur, fügten den Alkohol (auf 750 ccm Lösung 250 ccm 99,6 procentigen Alkohols) hinzu, stellten die letztere sodann durch eine geringe Abkühlung her (mit einer Genauigkeit von höchstens einer Schwankung um 0,5°), schüttelten durch, mafsen annähernd die Höhe der nunmehr entstandenen zwei Flüssigkeitsschichten und bestimmten endlich in jeder derselben die Schwefelsäure gewichtsanalytisch, resp. Wasser und Alkohol, durch Messung der Dichte vor und nach der Destillation. Dadurch fanden sich bei folgenden Temperaturen in 100 Vol. folgende Mengen von Wasser, Salz und Alkohol in Lösung:

---

[1]) JB. f. 1883, 60 ff. und besonders JB. f. 1884, 117 ff. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 509.

		16,6°	33°	41,8°	55,7°
Obere Schicht	Wasser	51,22	45,66	44,78	43,19
	Salz $(NH_4)_2SO_4$	6,78	5,01	4,72	4,36
	Alkohol	39,0	44,48	45,1	46,55
Untere Schicht	Wasser	69,24	70,03	70,16	70,65
	Salz	33,84	33,49	33,38	33,21
	Alkohol	11,7	11,25	11,18	10,85
Verhältnifs der in der unteren Schicht vorhandenen Molekülzahlen	Wasser	15,16	15,32	15,41	15,59
	Salz	1	1	1	1
	Alkohol	1,01	0,97	0,96	0,94

Aus der Tabelle ergiebt sich in der oberen Schicht mit wachsender Temperatur eine Abnahme des Wasser- und Salz-, sowie eine Zunahme des Alkoholgehaltes, während die Zusammensetzung der unteren Schicht bei den verschiedenen Wärmegraden so wenig differirt, dafs man dieselbe als angenähert constant betrachten darf; welche Constanz dadurch herbeigeführt wird, dafs bei der Erwärmung aus der oberen in die untere Schicht Salz, Alkohol und Wasser in nahezu demselben Verhältnisse eintritt, in welchem sie bei niederer Temperatur bereits in der unteren Schicht vorhanden waren. Dieses Resultat ändert sich nicht mit der Concentration der angewendeten Lösungen, wie besondere Versuche lehrten; ferner zeigte es sich, dafs bei wachsenden Mengen Alkohol oder Salz der Lösung 1) in der oberen Schicht eine Abnahme des Wasser- und Salzgehaltes, sowie eine Zunahme des Alkoholgehaltes; 2) in der unteren Schicht eine Abnahme des letzteren und eine Zunahme des Salzgehaltes eintrat, während die Wassermenge zuerst zu- und später abnahm. Ein Plus von 40 g Salz auf 1 Liter brachte annähernd die gleiche Wirkung hervor wie ein solches von 100 ccm Alkohol. — Wie endlich die obige Tabelle zeigt, besteht sehr wahrscheinlich die untere Schicht des alkoholischen Gemisches aus einfachen molekularen Verhältnissen der drei Bestandtheile, also aus einer wirklichen chemischen Verbindung von *Ammoniumsulfat*, Wasser und Alkohol, welche Annahme mit der Thatsache im Einklang steht, dafs selbst bei wachsendem Alkoholgehalt

des gesammten Gemisches sich derjenige der unteren Schicht (wie oben erwähnt) vermindert. Der hier erörterte Vorgang wäre mithin als eine Ausscheidung eines im *Gleichgewicht*[1]) befindlichen Gemenges in flüssiger Form[2]) aufzufassen, die bei einer bestimmten *Temperatur* erfolgte, nämlich bei derjenigen, für welche die Lösungen in Bezug auf jene sich ausscheidenden Verbindungen gesättigt wären. — Methylalkohol kann den Aethylalkohol zur Schichtenbildung, wenigstens bei der Ammoniumsulfatlösung nicht vertreten.

F. Parmentier[3]) theilte ein aut *Lösungen* bezügliches eigenthümliches Factum mit, wonach *Phosphor-* oder *Silicomolybdänsäure* bei einer gegebenen Temperatur in Aether nur in einem ganz bestimmten Verhältnifs von diesem zur Säure löslich ist. Sind die Säuren in der bestimmten Menge Aether gelöst, so kann die Lösung mit einem erneuten Zusatz desselben nicht mehr gemischt werden. Der Versuch mit der Phosphormolybdänsäure wurde an dem bekannten krystallisirten Hydrat angestellt. Bringt man auf dieses trocknen und reinen Aether, so löst es sich unter beträchtlicher Wärmeentbindung rasch auf und sieht man, nachdem Alles in Ruhe gekommen, sich zwei deutliche Schichten abscheiden, von denen die untere gelbe die gesammte Säure enthält, während die obige farblose lediglich aus Aether besteht, welchen man selbst durch heftiges Schütteln nicht mehr mit der Lösung vereinigen kann. Waren die Säurekrystalle nicht trocken oder der Aether nicht wasserfrei, so erscheint aufserdem eine Zwischenschicht von Wasser. Obschon hiernach an die Existenz einer bestimmten Verbindung von Phosphormolybdänsäure mit Aether geglaubt werden könnte, so scheint dies schon deshalb nicht der Fall zu sein, weil aus der vom überschüssigen Aether getrennten Flüssigkeit die Säure völlig in der ursprünglichen Zusammensetzung wie Krystallform nach dem Verdunsten auskrystallisirt. Wird ferner die reine Lösung

---

[1]) Lemoine, JB. f. 1882, 3; van't Hoff, JB. f. 1885, 19; le Chatellier, daselbst, 17 f. — [2]) Vgl. Parmentier, diese Seite. — [3]) Compt. rend. **104**, 686.

im verschlossenen Rohr erhitzt, so scheidet sich bei steigender Temperatur eine stets sich steigernde Menge Aether ab, die aber, wenn die Anfangstemperatur wieder hergestellt, von Neuem mit der abgesonderten Masse zu einer homogenen Lösung sich vereinigt. Umgekehrt kann durch Abkühlung dieser Lösung von Phosphormolybdänsäure eine neue Menge Aether damit vermischt werden; dieselbe besitzt das spec. Gewicht 1,3 und ist in Wasser unlöslich. Schüttelt man eine wässerige Lösung von Phosphormolybdänsäure mit Aether, so geht die letztere in diesen ein und die nunmehr ätherische Lösung sinkt in dem ausgeschiedenen Wasser unter. Dafs es im Uebrigen das *Hydrat* der Phosphormolybdänsäure ist, welches sich im Aether löst, erhellt daraus, dafs die entwässerte Säure von demselben nur unter Hinzufügung einer entsprechenden Menge Wasser aufgenommen werden kann. Folgende Zahlen zeigen ferner die Mengen des Hydrates an, welche bei folgenden Temperaturen durch 100 Thle. Aether in Lösung gebracht werden:

Temperatur	0°	8,1°	19,3°	27,4°	32,9°
Phosphormolybdänsäure . . .	80,6	84,7	96,7	103,9	107,9

Die Löslichkeit wächst daher mit der Temperatur. Durch Auflösen der Verbindung in einem grofsen Ueberschufs von Aether (auf 500 g etwa 15 g Säure) fand sich, dafs 1 kg Säure eine *Lösungswärme* von 22,8 cal. gab. Nimmt man an, dafs die Formel des in Rede stehenden Hydrats der *Phosphormolybdänsäure* gleich $P_2O_5 . 20 MoO_3 . 52 H_2O$ sei (= 3958), so entbindet hiernach das Gramm-*Molekül* eine Lösungswärme von 90,24 cal. — Aehnliche Erscheinungen resp. Resultate giebt die *Silicomolybdänsäure.*

N. Menschutkin[1]) hat die *Umsetzungsgeschwindigkeit* der Reaction einiger *Alkohole* gegen *Essigsäureanhydrid* (Bildung von *Essigestern*[2]) studirt, also Umsetzungen nach der allgemeinen Gleichung $(C_2H_3O)_2O + R-OH = C_2H_3RO_2 + C_2H_4O_2$. Zunächst wurde constatirt, dafs die Umsetzung bei den meisten Alkoholen

[1]) Compt. rend. 105, 1016; ausführlicher Zeitschr. phys. Chem. 1, 611. — [2]) Vgl. JB. f. 1884, 154 ff.

wirklich eine totale ist, wenn die Einwirkung sich genügend lange (bei 100°) vollzieht. Obschon ferner diese ziemlich regelmäfsig von statten geht, so ändert sie sich dem Sinne nach doch während der Reaction, welches sich an einer Vergröfserung des Volums kundgiebt. Letztere ist am kleinsten bei Methylalkohol und steigt sodann aufwärts mit den Homologen bis Isobutylalkohol, bei welchen sie unter den untersuchten Alkoholen am gröfsten ist. Die zur Prüfung kommenden Massen bestanden allgemein aus 1 Vol. des Gemisches von Essigsäureanhydrid und den molekularen Mengen Alkohol, mit 15 Vol. trockenem Benzol versetzt. Hiervon wurden abgewogene Mengen in kleine, zuzuschmelzende Röhren gefüllt und diese in einem Glycerinbade constant auf 100° erwärmt. Nach einer bestimmten, mit dem Chronometer abgemessenen Zeit stellte Er sodann den Fortschritt der Reaction mittelst der verbliebenen freien Essigsäure fest. Die im Uebrigen den Bestimmungen zu Grunde liegende Differenzialgleichung lautet: $dx/dt = C(A - x)(B - x)$; in welcher A und B die vor der Umwandlung vorhandenen äquivalenten Mengen Säure und Alkohol und x die während der Zeit t entstandene Menge Ester bedeutet. Weil mit molekularen Substanzen operirt wird, ist ferner $A = B$; wird sodann bei der Integration x und $t = 0$ gesetzt, so erhält man die Gleichung $x/(A - x) = CAt$, welche die Constante C giebt, ausgehend von der Umwandlungsgröfse x für eine gegebene Zeit t. Die in folgender Tabelle niedergelegten Daten sind die mittleren Zahlen mehrerer Versuche, in welchen x variirt von 0 bis 90° für 100 Thle., in Ester verwandelten Alkohol. Die letzte Columne enthält die Geschwindigkeitsconstanten C, bezogen auf diejenige für Methylalkohol = 100.

Primäre Alkohole.

	Geschwindigkeitsconstanten	
Methylalkohol $H-CH_2OH$	0,1053	100
Aethylalkohol CH_3-CH_2OH	0,0505	47,9
Propylalkohol $C_2H_5-CH_2OH$	0,0480	45,6
Butylalkohol $C_3H_7-CH_2OH$	0,0465	44,1
Isobutylalkohol $(CH_3)_2CH-H_2OH$	0,0401	38,1

Primäre Alkohole.	Geschwindigkeits-constanten	
Heptylalkohol C_6H_{13}-CH_2OH	0,0393	37,3
Octylalkohol C_7H_{15}-CH_2OH	0,0377	35,8
Tetradecylalkohol $C_{13}H_{27}$-CH_2OH	0,0291	27,6
Hexadecylalkohol $C_{15}H_{31}$-CH_2OH	0,0269	25,5
Octodecylalkohol $C_{17}H_{35}$-CH_2OH	0,0245	23,2
Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$	0,0174	16,5
Allylalkohol C_2H_3-CH_2OH	0,0287	27,2
α-Methylallylalkohol (Crotonylalkohol) (?) $C_2H_2(CH_3)$-CH_2OH . .	0,0267	25,3
Benzylalkohol C_6H_5-CH_2OH	0,0280	26,6
Secundäre Alkohole.		
Isopropylalkohol $(CH_3)_2$=$CHOH$	0,0148	14,1
Methyläthylcarbinol (CH_3, C_2H_5)=$CHOH$ . . .	0,0123	11,6
Methylhexylcarbinol (Secund. Octylalkohol) (CH_3, C_6H_{13})=$CHOH$ . .	0,00916	8,7
Methylallylcarbinol (CH_3, C_3H_5)=$CHOH$ . . .	0,00643	6,1
Tertiärer Alkohol.		
Trimethylcarbinol (Tertiärer Butylalkohol) $(CH_3)_3$≡COH	0,00091	0,8

Die Aether der *tertiären Alkohole*, der *Phenole*, des *Propargylalkohols*, ebenso wie einige *ungesättigte secundäre* Alkohole werden durch die Essigsäure bei der Versuchstemperatur zersetzt, so dafs man also ihre Constanten der Esterbildung nicht bestimmen kann. Aus den obigen Daten lassen sich im Uebrigen folgende Schlufsfolgerungen ziehen: 1) der *Methylalkohol* besitzt die gröfste *Esterificationsgeschwindigkeit*; 2) die Geschwindigkeitsconstanten der Alkohole differiren mit ihrer *Isomerie* (*Metamerie*), derart, dafs unter sonst gleichbleibenden Umständen die gröfsten Constanten den primären Alkoholen (von 48 bis 16), die mittleren den secundären (von 14 bis 6) und die kleinsten (sofern sie überhaupt glatt zu ätherificiren sind) den tertiären zukommen; 3) innerhalb der Reihe der primären, secundären und tertiären Alkohole variiren die Constanten mit der Isomerie ihrer Radicale (Butyl- und Isobutylalkohol); während 4) bei den *Homologen* die Geschwindigkeit mit wachsendem Molekulargewicht sich verringert, und zwar am erheblichsten in der Reihe der primären Alkohole.

Endlich ist 5) zu merken, dafs die *ungesättigten* Alkohole gegenüber den gesättigten der gleichen Atomzahl eine erheblich geringere Geschwindigkeitsconstante besitzen. — Sodann wurde von Menschutkin noch der Einflufs einiger physikalischer Bedingungen auf die *Geschwindigkeitsconstante* untersucht und diesbezüglich zuerst vermerkt, dafs zwar der Einflufs der Temperatur auf dieselbe ein sehr grofser, jedoch zunächst nicht näher geprüft sei. Für den Einflufs des Lösungsmittels wurden Untersuchungen an *Isobutyl-* und *Isopropylalkohol* angestellt und zwar für Auflösungen in *Benzol*, *Xylol* und *Hexan*; wobei sich folgende Resultate ergaben:

	Isobutylalkohol. Geschwindigkeits-constanten		*Isopropylalkohol.* Geschwindigkeits-constanten	
Benzollösung . . .	0,0401	1	0,0148	1
Xylollösung . . .	0,0510	1,37	0,0196	1,25
Hexanlösung . . .	0,0877	2,18	0,0307	2,07

Diese Daten zeigen, dafs die Geschwindigkeit der Esterbildung von den drei gewählten Mitteln in Hexanlösung am gröfsten, in der Benzollösung am kleinsten ist. Positiv betrachtet, sind zwar die Geschwindigkeiten für beide Alkohole verschieden, relativ jedoch ist die Ab- resp. Zunahme derselben für die verschiedenen Lösungen fast die gleiche.

J. Sperber [1]) veröffentlichte eine Abhandlung über die *Verdunstungsgeschwindigkeit* [2]) von *Methyl-*, *Aethyl-*, *Propyl-*, *Isobutyl-* und *Isoamylalkohol.* Diese Flüssigkeiten kamen nacheinander in eine in 0,1 ccm eingetheilte cylindrische Röhre von der Höhe 146,6 mm, dem inneren Durchmesser 14,4 mm und der Manteldicke 0,5 mm, woselbst sie unter dem Drucke von 11,8 mm sowie bei der mittleren Temperatur von 17,26° verdunsten konnten. Derart constatirte Er, dafs von Methylalkohol 387,5 cmm in 5 Minuten, von Aethylalkohol die gleiche Menge in 15 Minuten, von Propylalkohol in 45 Minuten, von Isobutylalkohol ferner 300 cmm in 135 Minuten, von Isoamylalkohol endlich dieses

---

[1]) Chem. Centr. 1887, 105, 425. — [2]) Vgl. Stefan, JB. f. 1873, 19 ff.

gleiche Quantum in 405 Minuten verdunstet war. Die Verdunstungsgeschwindigkeit für Methyl- bis Propylalkohol, resp. Isobutyl- bis Isoamylalkohol fällt demzufolge in geometrischer Progression mit dem Quotienten 3. *Gemische* von Methylalkohol und Aethylalkohol, resp. Methylalkohol und Propylalkohol verdunsteten derart, daſs von dem ersteren (unter einem Drucke von 15 bis 12 mm) die Anfangsgeschwindigkeit das Dreifache der Endgeschwindigkeit betrug, während sie bei dem letzteren (unter dem Drucke von 15 bis 10 mm) auf das neunfache derselben stieg. In Berücksichtigung der obigen Daten kann man daher sagen, daſs anfangs lediglich Methyl-, sowie am Schlusse lediglich Aethyl- resp. Propylalkohol aus den betreffenden Gemischen verdunsten. Die Verdunstungsgeschwindigkeit ist also bei obigen Körpern ihrer Dichte umgekehrt proportional. — Ueber die Abhängigkeit der Verdunstungsgeschwindigkeit von den Dimensionen der untersuchten cylinderförmigen Gefäſse ist ferner zu sagen daſs dieselbe mit abnehmender Niveauhöhe abnimmt, allgemein um so mehr, je weniger flüchtig die Substanz ist; mit zunehmender Röhrenweite nimmt sie dagegen zu und zwar, wie es scheint, bei höheren Alkoholen proportional dem Quadrate der Röhrenweite.

D. Mendelejeff[1]) veröffentlichte, im Anschluſs an Seine[2]) Untersuchungen über die Dichte von Schwefelsäurelösungen (resp. die Verbindungen von Schwefelsäure mit Wasser) auch solche über die Verbindungen von *Aethylalkohol* mit Wasser (*Kryohydrate*[3]) des Alkohols). Er gab zunächst eine Tabelle der specifischen Gewichte von *Alkohollösungen* bei 15°, für je 5 Proc. ansteigenden Gehalt, und führte sodann aus, daſs *Lösungen*[4]) allgemein betrachtet werden könnten als atomistische Verbindungen bei Temperaturen, die höher liegen als ihre Dissociationstemperatur (?). Bei gewöhnlicher Temperatur können sie, ähnlich dem Salmiak, sowohl gebildet als zersetzt werden und es ist das Gleichgewicht zwischen der Menge einer bestimmten

---

[1]) Chem. Soc. J. 51, 778; Ber. (Ausz.) 1887, 532. — [2]) JB. f. 1886, 134 ff. und dieser JB. S. 73. — [3]) Guthrie, JB. f. 1874, 41; f. 1875, 66 f.; f. 1877, 76; f. 1878, 55, 56; f. 1884, 133 f. — [4]) Vgl. die Betrachtungen im JB. f. 1886, 135 f.

Verbindung und ihrer Dissociationsproducte bestimmt durch die allgemeinen Gesetze des chemischen Gleichgewichts, welche letztere eine bestimmte Beziehung zwischen gleichen Volumen und ihrer Abhängigkeit von der Masse der activen Bestandtheile fordern. Hiernach mufs erwartet werden, dafs die specifischen Gewichte (Gewichte gleicher Volume) von dem Umfange abhängen, bis zu welchem die activen Substanzen erzeugt sind. Es kann mithin das *specifische Gewicht* s als eine Function der procentischen Zusammensetzung p aufgefafst werden, wonach $s = N(p \pm a)(100 - p \mp a)$, also eine Function zweiten Grades wäre (a = einer Constanten). Die Gleichung könnte einfacher formulirt werden: $s = C + Ap + Bp^2$, in welcher C, A und B Constanten bedeuten. Hiernach würde der Differenzialquotient ds/dp eine geradlinige Function von p sein, so dafs $ds/dp = A + 2Bp$ zu schreiben wäre. In Anwendung dieser Betrachtung auf die Mischungen von Wasser und Aethylalkohol dürfen drei bestimmte *Hydrate* angenommen werden, nämlich $C_2H_6O . 12 H_2O$ (mit 17,56 Proc. Alkohol), $C_2H_6O . 3 H_2O$ (mit 46 Proc.) und $3 C_2H_6O . H_2O$ (mit 88,46 Proc.). Die vier Gleichungen, welche die vier Geraden mit den obigen drei Schnittpunkten für die drei Kryohydrate repräsentiren, sind hiernach:

$$\begin{array}{lrl} \text{I.} & s = 9991{,}6 - 17{,}99\,p + 0{,}1958\,p^2 & \{9991{,}6 \\ & & \{9736{,}1 \\ \text{II.} & s = 9868{,}4 - 4{,}0975\,p - 0{,}1958\,p^2 & \{9265{,}6 \\ & & \{8267{,}4 \\ \text{III.} & s = 10166{,}6 - 17{,}545\,p - 0{,}0443\,p^2 & \{ \\ \text{IV.} & s = 9074{,}9 - 8{,}192\,p - 0{,}1958\,p^2 & \{7936{,}1 \end{array}$$

(s für Wasser bei 4^0 = 10 000)

Die Gleichungen gelten für das specifische Gewicht der Mischungen bei 15^0, doch zeigte es sich, dafs, obwohl die Constanten sich beim Wechsel der Temperatur ändern, dennoch die allgemeine Formel zwischen -30^0 und $+40^0$ ihre Gültigkeit besitzt. Aufserdem wurde der geradlinige Charakter der Function ds/dp nicht nur für *Salzlösungen*, sondern auch für Lösungen von *Schwefelsäure*[1]; *Salzsäure* und *Ammoniak* constatirt. —

[1]) Vgl. JB. f. 1886, 134 ff.

Endlich gelang es Ihm auch in Gemeinschaft mit Teeshenko, die Existenz zweier der obigen *Aethylalkohol-Hydrate* bei einer bestimmten Temperatur als *Kryohydrate*[1]) darzuthun. Die Verbindung $C_2H_6O . 12 H_2O$ ist bei —17°, diejenige der Formel $C_2H_6O . 3 H_2O$ bei der Temperatur des Gemisches von fester Kohlensäure und Aether in krystallinischer Form zu erhalten.

W. W. J. Nicol[2]) veröffentlichte eine Tabelle über das *specifische Gewicht* wässeriger *Glycerinlösungen*, welches Er direct bei 20° für je an 10 Proc. absteigenden Gehalt, ausgehend von wasserfreiem Glycerin, untersuchte. Die übrigen Zahlen der Tabelle sind durch Rechnung gefunden. Wasser von 20° wurde = 1 gesetzt.

Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.
100	1,26348	75	1,19653	50	1,12831	25	1,06166
99	091	74	381	49	558	24	1,05908
98	1,25832	73	109	48	285	23	651
97	572	72	1,18837	47	013	22	394
96	312	71	565	46	1,11741	21	139
95	052	70	293	45	469	20	1,04884
94	1,24790	69	020	44	198	19	630
93	526	68	1,17747	43	1,10927	18	377
92	259	67	474	42	657	17	124
91	1,23990	66	201	41	387	16	1,03872
90	720	65	1,16928	40	118	15	622
89	449	64	654	39	1,09850	14	373
88	178	63	380	38	583	13	126
87	1,22907	62	107	37	317	12	1,02880
86	636	61	1,15834	36	051	11	635
85	365	60	561	35	1,08786	10	391
84	094	59	288	34	522	9	148
83	1,21823	58	015	33	258	8	1,01905
82	552	57	1,14742	32	1,07994	7	664
81	281	56	469	31	731	6	423
80	010	55	196	30	469	5	184
79	1,20739	54	1,13923	29	207	4	1,00945
78	468	53	650	28	1,06946	3	708
77	197	52	377	27	685	2	471
76	1,19925	51	104	26	425	1	235

Die von E. J. Maumené[3]) angeregte Discussion über die Zusammensetzung *wasserhaltiger Salze* wurde von Diesem[4]) gegen

[1]) Guthrie, l. c. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 18, 302. — [3]) JB. f. 1886, 149. — [4]) Chem. News 55, 33, 68 (Corresp.).

Sp. U. Pickering und P. G. Sandford[1]) sowie Pickering[2]) allein fortgeführt, resp. zum Abschlufs gebracht.

Sp. U. Pickering[3]) behandelte sodann die Frage nach der Constitution *basischer Salze* und zwar untersuchte Er zu dem Zwecke diejenigen *basischen Kupfersulfate*, welche entstehen, wenn eine ammoniakalische Lösung von Kupfersulfat mit Wasser mehr und mehr verdünnt wird[4]). Er legte sich nämlich die Frage vor, ob die Basicität dieser Sulfate, welche nachgewiesener Mafsen um so gröfser wird, je mehr Wasser man hinzusetzt, daher rührt, dafs mit der dabei entstehenden Verbindung $4CuSO_4 . 2NH_3 . 5H_2O$ sich mehr und mehr Kupferhydroxyd vereinigt, so dafs, nachdem das Ammoniak verdrängt ist, die ferner zunehmende Basicität auf den vergröfserten Gehalt von Kupferhydroxyd zurückzuführen sei. Ist letzteres der Fall, so würde sich die Zusammensetzung der verschiedenen Niederschläge durch einen Kupfer- + Wassergehalt unterscheiden, die in einem äquivalenten Verhältnifs für Kupferhydroxyd stehen. Die Operation wurde derart ausgeführt, dafs das zur Fällung dienende Wasser die Temperatur 14,6° besafs, die Niederschläge sodann vom Waschwasser mittelst Heber befreit, ausgeschleudert und im Vacuum (zur Verhütung der Anziehung von Kohlensäure) getrocknet wurden bis zur Gewichtsconstanz. Den Gehalt an Kupferhydroxyd und Schwefelsäure bestimmte Er (oder vielmehr P. G. Sandford) gewichtsanalytisch, denjenigen von Ammoniak (bei den ersteren Präcipitaten) volumetrisch nach Nessler. Es fand sich nun zwar, dafs allgemein mit dem Wachsen des Gehaltes an Kupferoxyd im Niederschlage auch derjenige an Wasser stieg, allein beide keineswegs in äquivalenten Verhältnissen; vielmehr ergab sich, dafs Wasser im beträchtlichen Ueberschufs vorhanden war, derart, dafs etwa die entstandenen Hydrate (falls man sie als solche auffassen wollte) die Zusammensetzungen $CuO . 2,6H_2O$ und $CuO . 4,4H_2O$ der Mehrzahl nach besitzen würden.

W. Müller-Erzbach[5]) untersuchte eine Reihe von *Salzen*

---

[1]) Chem. News 55, 22 (Corresp.). — [2]) Daselbst 55, 46 (Corresp.). — [3]) Daselbst 56, 211. — [4]) JB. f. 1883, 396. — [5]) Exner's Phys. Rep. 1887, 510 bis 518.

auf den *Dampfdruck*[1]) des mit ihnen verbundenen *Wassers* sowie das *Volum* des letzteren, und zwar ausgehend von der Ansicht, dafs die Bestimmung dieser Gröfsen für die Frage nach der *chemischen Verwandtschaft* des Salzes zu seinem Krystallwasser von grofser Bedeutung wäre. Bei gröfserer Contraction, mithin also gröfserer Annäherung der Moleküle, so schliefst Er, ist auch eine gröfsere Veränderung der Gesammteigenschaften der betreffenden chemischen Verbindung zu erwarten; beide, Contraction und Veränderung der Eigenschaften, werden sich aber auch um so vollständiger entsprechen, je gleichartiger die verglichenen Verbindungen constituirt sind. Für eine Reihe von im Original tabellarisch zusammengestellten Salzen (deren einzelne Daten bekannt sind) erwies Er nun, dafs durch stärkere chemische Verwandtschaften die wirksamen Massen auf ein immer kleiner werdendes Volum sich reduciren. Für die Metalle der *Alkalien* und *alkalischen Erden* fand sich übereinstimmend bei der Bildung des *Kaliumsalzes* die gröfste und (unter fortgesetzter Abnahme) bei derjenigen des *Magnesiumsalzes* die kleinste Verringerung im Gesammtvolum der Componenten. Was im Uebrigen die Beziehungen der *Contraction* zum Dampfdruck des abgespaltenen Wassers betraf, so zeigte es sich, dafs bei *festen Verbindungen* alle stärksten Contractionen mit den stärksten Verminderungen des Dampfdrucks und umgekehrt die schwächsten Contractionen mit den geringsten Verminderungen des letzteren zusammenfielen; bei den *flüssigen* Verbindungen des Wassers dagegen entsprach der Contraction auch eine Spannungsabnahme in regelmäfsiger Abstufung. Im Uebrigen ist bei Anstellung dieser Versuche zu bedenken, dafs die einzelnen, an ein Salz gebundenen Wassermoleküle durchaus nicht gleichartig, sondern vielmehr mit sehr verschieden starker Affinität daran haften[2]), demzufolge mit ungleicher Spannung abdunsten; eine Thatsache, welche indefs für das Gesammtresultat der in Rede stehenden Beziehungen nicht von hervorragender Bedeutung ist. Für die vergleichs-

[1]) Vgl. JB. f. 1884, 131 f.; f. 1886, 87 und 145. — [2]) Vgl. daselbst und auch JB. f. 1886, 146 f. (Pickering).

weisen Untersuchungen wurde die Durchschnittszahl der Werthe von sämmtlichen Molekülen als Minimum hingestellt, weil die zuerst aufgenommenen Wassermoleküle den Beobachtungen zufolge in keinem Falle einen gröſseren Raum ausfüllen als die später hinzugekommenen. Die einzelnen Werthe betreffend, ergab sich, daſs die festen Verbindungen mit einem Wasservolum von mehr als 15 bei 15° den relativ hohen Dampfdruck von mehr als 8 mm besitzen, während bei einem Wasservolum von weniger als 12 der letztere ohne Ausnahme auf ein Minimum oder Null herabsinkt. Die übrigen Werthe liegen zwischen diesen Grenzen. Für verdünnte *Säuren* und *Alkalien* fand Er ferner, daſs eine stetige Zunahme im Wasservolum auch stets parallel ging mit einer solchen im Dampfdruck.

Nach Beobachtungen von C. R. Schulze[1]) ist die Methode der Bestimmung der *Dampfspannung* bei *Hydraten* von *Salzen* durch Austrocknen über Schwefelsäure nach Müller-Erzbach[2]) ungenau. Dieselbe ist abhängig von jeweiligen Umständen (Gröſse der Oberfläche der Substanz, demzufolge Querschnitt der für die Austrocknung dienenden Röhre, Erschütterungen des Salzes, wodurch die Wasser abdunstende Oberfläche desselben geändert wird u. s. w.) und in Folge dessen zur Bestimmung der relativen Dampfspannungen nicht zu verwerthen und muſs an deren Stelle stets die directe Messung mit Hülfe des Barometers treten. Gegenüber Müller-Erzbach[3]) ist Schulze ferner zu dem Resultat gekommen, daſs die Dampfspannung wasserhaltiger Salze keineswegs sich als eine von der Temperatur abhängige Variable, sondern innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen nahezu als eine Constante darstelle. Der Letztere fand zudem für *schwefelsaures Zink*, daſs die von Müller-Erzbach[4]) diesem Salze auf Grund der Dampfspannung seiner Wassermoleküle gegebene Constitutionsformel: $ZnSO_4 . H_2O . H_2O . 3H_2O . 2H_2O$ deshalb unzutreffend sei, weil der Wasserverlust des Salzes innerhalb gleicher

[1]) Ann. Phys. [2] 31, 204 bis 233. — [2]) JB. f. 1884, 131. — [3]) JB. f. 1886, 87 f. — [4]) In der JB. f. 1884, 131 besprochenen Abhandlung; auch JB. f. 1885, 213 f.

Zeiten nahezu gleich sei, bis etwa 6 Mol. H_2O entwichen sind; sowie ferner, weil auch bis dahin die relativen Dampfspannungen nahezu constant bleiben. Es würde demzufolge gegenüber obiger Formel die (übrigens auch sonst allgemein adoptirte; *F.*) andere $ZnSO_4 . H_2O . 6 H_2O$ dem Salze zukommen [1]). Bezüglich dieses theilte Schulze noch mit, dafs dasselbe ein *Löslichkeits*maximum besitze, welches zwischen 50 und 60° liege, so dafs also eine bei dieser Temperatur gesättigte Lösung bei höherem Erhitzen sich trübt. — Derselbe studirte, anschliessend an Obiges, eingehend die Verwitterung von *schwefelsaurem Magnesium*, zu welchem Zwecke Er das von Wiedemann [2]) erhaltene Salz $MgSO_4 . 6 H_2O$ darstellte, und zwar mit Hülfe eines im Original näher beschriebenen *Apparats*, welcher im Wesentlichen aus einem mit Mantel versehenen, weiten Reagensrohre bestand. Der Mantel war oben mit dem Rohre verschmolzen; er wurde mit Wasser gefüllt, dessen Dämpfe (beim Erhitzen) aus seitlich angebrachten Röhrchen entweichen konnten. Der Apparat kam in ein Wasserbad mit Thermoregulator und zwar bei den Temperaturen zwischen 50 und 60°, 60 und 70°, 70 und 80°, 80 und 90°, endlich 90 und 100°; nachdem eine genügende Menge Salz sich abgeschieden, wurde ins Reagensrohr ein Platinnetz geschoben und (nach Verschlufs der Röhrchen des Mantels) das Ganze umgedreht, so dafs bei nahezu der gleichen Temperatur, bei der sie entstanden waren, die Krystalle abzutropfen vermochten. Diese Krystalle besafsen in der That die von E. Wiedemann (l. c.), wie früher schon von Mitscherlich und sodann auch Loewel [3]) ermittelte Zusammensetzung; es ist mithin nachgewiesen, dafs dieselben sich schon bei 50° zu bilden im Stande sind. Jedoch ist zu bemerken, dafs das von Wiedemann erhaltene Salz, welches sich durch eine gröfsere Dichte (gefunden wurde von Schulze im Mittel 1,8981, während das Mitscherlich'sche Salz die Dichte 1,6151 zeigt) von den früher dargestellten Salzen unterscheidet, also damit

---

[1]) Vgl. die Darstellung von $MgSO_4 . 6 H_2O$ nach E. Wiedemann, JB. f. 1882, 39. — [2]) Daselbst, wo statt $M_9SO_4 . 6 H_2O$ zu lesen ist $MgSO_4 . 6 H_2O$. — [3]) JB. f. 1855, 345 f.

isomer ist, nur innerhalb eines Temperaturintervalls sich bildet, welches die untere Grenze von 70° nicht überschreiten darf, also etwa zwischen 70 und 100°. Das Mitscherlich'sche Salz entsteht dagegen schon von 25° an aufwärts. Endlich ist noch zu erwähnen, dafs auch hinsichtlich der Krystallform Unterschiede zwischen den obigen Salzen $MgSO_4 . 6 H_2O$ zu bestehen scheinen.

W. Müller-Erzbach [1]) brachte gegenüber den obigen Angriffen von Schulze einen Artikel, in welchem Er sich gegen die Unrichtigkeit Seiner [2]) Methode der Messung von *Dampfspannungen* bei *Salzhydraten* verwahrt. Er legte diesbezüglich in einer Tabelle die Resultate von Beobachtungen über die Verdampfung des Wassers von den Hydraten (*Zinksulfat*) innerhalb verschieden weiter Glasröhren nieder, welche allerdings aussagen, dafs die betreffende Dampfspannung ziemlich unabhängig ist von den Dimensionen der Röhren und umgekehrt abhängig von der Temperatur. Auch für Seine Constitutionsformel [2]) des *Zinksulfats*, sowie des *Mangansulfats* brach Er eine Lanze, welches Manöver allerdings von C. R. Schulze [3]) mit der gleichen Waffe bekämpft wurde.

Die Abhandlung von H. Lescoer [4]) über die Beziehungen der Verwitterung und Zerfliefslichkeit von *Salzen* zur Maximaltension ihrer gesättigten *Dämpfe* ist auch an einem anderen Orte [5]) erschienen.

J. Kallir [6]) bediente sich, um den *Krystallwassergehalt gelöster Kobaltsalze* zu bestimmen, einer *optischen* Methode, und zwar nach vorheriger Sättigung der Lösung mit Chlornatrium. Es geht dadurch die ursprünglich röthliche Farbe der Flüssigkeit in eine tief blaue über, mithin die letztere in eine Lösung des wasserfreien Salzes. Diese Erscheinung ist durch das Absorptionsspectrum quantitativ zu verfolgen, wesentlich im Bezirk um die *D*-Linie, an welcher Stelle die Lichtintensität bis zum Endpunkte der Reaction stetig und deutlich abnimmt. Betrachtet man, was

---

[1]) Ann. Phys. [2] 31, 1040. — [2]) In der JB. f. 1884, 131 besprochenen Abhandlung; ferner JB. f. 1885, 213 f. — [3]) Ann. Phys. [2] 31, 1040. — [4]) JB. f. 1886, 150. — [5]) Bull. soc. chim. [2] 47, 153. — [6]) Ann. Phys. [2] 31, 1015 bis 1027.

gestattet ist, die Flüssigkeit bei einer gegebenen Temperatur als ein Gemisch (quantitativ ungleicher) völlig unzersetzter einerseits und andererseits völlig zersetzter, d. h. wasserfreier, gelöster Salzmoleküle, so ist der hierbei beobachtete Absorptionscoëfficient M (bei welcher die Menge $1/x$ des Kobaltsalzes, z. B. des *Kobaltchlorürs* entwässert ist) bestimmt durch den Coëfficienten A der nicht zersetzten und denjenigen E der völlig zersetzten Lösung. Setzt man die Schichtendicken dieser Lösungen gleich d/x resp. $d - (d/x)$, indem man sich vorstellt, dass der Lichtstrahl jede gesondert und nach einander durchdringe, so ist der Absorptionscoëfficient $M = A^{(1-1/x)} . E^{1/x}$, woraus folgt $1/x$ (die Menge des entwässerten Salzes) $= (log\,M - log\,A) / (log\,E - log\,A)$. Zur Messung der Grössen M, A und E diente das Glan'sche Photometer[1]), das Erwärmen geschah im Luftbade; über die näheren Einrichtungen der Untersuchung resp. Anordnungen der Apparate muſs im Original nachgelesen werden. Es wurde ferner eine Normallösung verwendet, derart bereitet, daſs festes Chlorkobalt in Wasser gelöst und die etwas saure Lösung mit kohlensaurem Kobalt bis zur Neutralität digerirt wurde; sie enthielt in 1 g 0,0746 g $CoCl_2$. Bezüglich der Resultate ist vor Allem zu erwähnen, daſs der Verlauf der Entwässerung wesentlich von der Sättigung mit Chlornatrium abhängt; eine hiermit in ausreichender Menge versetzte Chlorkobaltlösung (1,12 g NaCl auf 5,22 g Lösung) ist bei 94° völlig entwässert, so daſs bei dieser Temperatur keine Aenderung der Luftabsorption in der Lösung mehr eintritt, mithin der hierbei gemessene Absorptionscoëfficient die Grösse E repräsentirt. Uebrigens läſst sich durch einen erhöhten Zusatz von Kochsalz diese Endtemperatur noch auf 84° herabdrücken. Zur Ermittelung der Constante A wurde natürlich die reine Normallösung des Kobaltchlorürs verwendet. Direct findet man dann die Constante A_1, da sich das Volum der Lösung bei Zusatz von Kochsalz vergröſsert, und muſs demgemäſs A in nachstehender Weise berechnet werden: Sei s_0 das specifische Gewicht der reinen Kobaltlösung, so haben g Gramme das Volum

---

[1]) JB. f. 1877, 175.

$V_0 = g/s_0$. Fügt man der Menge g diejenige von Kochsalz r (ebenfalls in g) hinzu, wonach das specifische Gewicht der gemischten Lösung $= s_1$ geworden, so ist deren Volum gleich $V_1 = (g + r)/s_1$. Es giebt also V_0/V_1, da in beiden Fällen die Quantität des färbenden Mittels die gleiche bleibt, ein Mafs für die Ausdehnung. Demzufolge wäre die Gröfse A aus A_1 durch folgende Gleichung bestimmt: $A = A_1^{(V_0/V_1)}$. In der nachstehenden Tabelle, welche ein Beispiel für die Werthe $1/x$ giebt, bezeichnet t die Beobachtungstemperatur, α den Drehungswinkel des Nicols, L und L' die Lichtabsorptionen für eine Schichtendicke (d) von beziehungsweise 2,801 und 1,527 mm (zwei aneinander gebrachten Glaströgen entsprechend). Da bei diesem Versuche oberhalb 84° keine Aenderung der Lichtabsorption mehr stattfand, so ist der dieser Temperatur zugehörige Werth von L gleich E zu setzen.

t	α	$L'_{(d = 1,527)}$	$L_{(d = 2,801)}$	$1/x$
21	37° 52′	0,888	0,801	0,043
50	27 53	0,741	0,571	0,177
61	22 2	0,654	0,452	0,269
67,5	17 48	0,586	0,369	0,350
72,5	15 56	0,555	0,292	0,441
78	9 10	0,425	0,201	0,588
81,5	6 14	0,349	0,140	0,722
84	2 48	0,242	0,071	1,000
86	2 50	0,244	0,071	(1,000)

Die im Original nach dieser und anderen dort gegebenen Resultaten construirten Curven sind derart, dafs man sagen kann, es schreite der Entwässerungsvorgang continuirlich fort, so dafs zwischen dem ursprünglich vorhandenen Hydrat und dem Endproduct (dem wasserfreien Salze oder dem Hydrat $+ 1 H_2O$) keine intermediären Hydrate nachweisbar sind. Mit steigender Temperatur wird zunächst langsam, dann zunehmend rascher das Salz entwässert. Dem allgemeinen Verlaufe nach ist ferner der Procefs unabhängig von der Menge des zugesetzten Chlornatriums. Dieses bewirkt lediglich mit wachsender Menge eine

Verschiebung der völligen Entwässerung nach einer niederen Temperatur, ohne jedoch mit dem Temperaturintervall eine bestimmte Beziehung aufzuweisen. Das Variiren des Kobaltgehaltes hat nur geringen Einfluſs auf den Entwässerungsvorgang. — Nicht nur Chlornatrium, sondern auch *Brom-* und *Jodnatrium*, wirken entwässernd auf Lösungen von Kobaltchlorür ein; die Wirkung des Chlornatriums ist die intensivste, diejenige des Jodnatriums die schwächste. Auch die analogen Kaliumsalze wirken in gleicher Weise; die entsprechenden Versuche hiermit werden jedoch durch die bei verschiedenen Temperaturen sehr verschiedenartige Löslichkeit dieser Salze erschwert, so daſs die Beobachtung eines Endzustandes dadurch fast unmöglich ist.

Eine Abhandlung von V. H. Veley[1]) über die Reaction von *Zink* gegen Schwefelsäure richtet sich wesentlich gegen die Versuche von Spring und van Aubel[2]), gegen welche z. B. bemerkt wird, daſs die zu Anfang des Processes beobachtete Verzögerung auch scheinbar dadurch verursacht werden könne, daſs die entwickelten Gasblasen sich zunächst in solcher Menge angesammelt haben müſsten, als nöthig, um die Cohäsion mit der Oberfläche der Flüssigkeit überwinden zu können, ehe sie in die Luft zu treten im Stande seien; es könne mithin das Quantum des aufgefangenen Gases für die behauptete Verzögerung beim Anfange der Reaction nichts aussagen. Auch, meint Er, würden ohne Zweifel die nebenbei auftretenden Gase, als schweflige Säure und Schwefelwasserstoff, den Proceſs complicirter machen, als zuläſsig, um bestimmte theoretische Schluſsfolgerungen daraus zu ziehen.

S. Cohn[3]) hat die Löslichkeit von *schwefelsaurem Calcium* (*Gyps*) in Lösungen von Ammoniaksalzen zum Gegenstande eingehender Untersuchungen gemacht. Da nach Droeze[4]) dieselbe in *salpetersauren Ammon* derartig ist, daſs sie mit der Concentration der Lösung anfangs zu- und später wieder abnimmt, so

[1]) Chem. News 56, 221. — [2]) Dieser JB. S. 28 ff. — [3]) J. pr. Chem. [2] 35, 43 bis 56. — [4]) JB. f. 1877, 74.

[illegible] daran zu prüfen, ob diese Anomalie auch [illegible] Ammonsalze statthabe. Letztere betrafen *Chlor*[illegible]*saures* und *essigsaures Ammon*; es wurden concen[illegible] Lösungen dieser Salze einander äquivalent gemacht, so [illegible] äquimolekulare Stärke besafsen, während das salpetersaure Ammon, wegen seiner erheblich gröfseren Löslichkeit, erst bei verdünnteren Lösungen Aequivalenz zeigte. Als Untersuchungsmethode benutzte Er hauptsächlich diejenige des Erhitzens mit (und der Abkühlung innerhalb) der Salzlösung und wurde, um Uebersättigung zu vermeiden, schliefslich mit dem angewendeten, grofsen Ueberschufs von Gyps längere Zeit durchgeschüttelt. Später kamen von den 100 bis 200 ccm Lösung 50 bis 100 g zur Verwendung, um den Kalk als Oxalat zu fällen resp. als Oxyd zu bestimmen; 5 ccm ferner direct zur Wägung und 3 bis 5 ccm endlich zur Bestimmung des Ammoniaks derart, dafs die Menge mit titrirter Natronlauge verdampft, und der Ueberschufs von Natron mit Oxalsäure zurück gemessen wurde. Aus den im Original gegebenen Tabellen geht zunächst hervor, dafs die Löslichkeit von Gyps in den verwendeten *Salzlösungen* gröfser ist als in reinem Wasser, und ferner, dafs die Lösungsfähigkeit der Ammoniumnitratlösung am stärksten bei mittleren Concentrationen ist; eine Bestätigung der Droeze'schen[1] Resultate. Dafs sie in concentrirteren Lösungen schwächer ist, kann vielleicht dadurch erklärt werden, dafs unter diesen Umständen nicht die Löslichkeit etwa eines Doppelsalzes (schwefelsaures Calcium-salpetersaures Ammon), sondern von vier Salzen (schwefelsaures und salpetersaures Calcium, schwefelsaures und salpetersaures Ammon, nach Berthollet) für sich in Wasser in Frage käme. (Vielleicht läfst sich umgekehrt die gröfsere Löslichkeit bei der Verdünnung auch dadurch erklären, dafs hierbei eine *Dissociation* der gröfseren Molekülcomplexe zu einzelnen Molekülen resp. kleineren Molekulargruppen eintritt, in Folge dessen man es mit einer gröfseren Oberfläche, mithin gröfseren Reactionsfähigkeit der Moleküle zu thun hätte.) Aehn-

---

[1]) JB. f. 1877, 74.

lich würde es mit dem Verhalten des Gypses in Chlorammonlösungen seine Bewandtnifs haben. Zwischen schwefelsaurem Ammon und Gyps kann dagegen ein chemischer Umsatz nicht stattfinden, weshalb für diesen Fall die vermehrte Löslichkeit des Gypses in der Salzlösung lediglich der Bildung eines *Doppelsalzes* zu verdanken wäre. Im Gegensatz zu der Löslichkeit in salpetersaurem Ammon und auch Chlorammon ist es, und zwar offenbar in Folge dieser Erscheinung, denn auch Thatsache, dafs der Gyps sich um so reichlicher löst, je concentrirter das Ammonsulfat in Anwendung kam. Verdünnt man die concentrirten Lösungen, so erleidet das Doppelsalz Dissociation und die beiden nunmehr resultirenden Salze lösen sich getrennt auf, also mit verminderter Reichlichkeit. Endlich ist noch hervorzuheben, dafs die Löslichkeit des Gypses am stärksten ist in Lösungen von essigsaurem Ammon, dann folgt das salpetersaure, hiernach das salzsaure und endlich das schwefelsaure Ammon; nicht ganz die gleiche Reihenfolge zeigen die Salze in ihrer Fähigkeit, sich mit dem Gyps umzusetzen. Es steht zwar auch hier das essigsaure Ammon in erster Reihe, dann folgt aber das salzsaure Salz und schliefslich das salpetersaure.

In einer Fortsetzung Seiner [1]) Arbeit über die Wirkung von *Chlorwasserstoffsäure* auf die Löslichkeit der *Chloride* hat R. Engel [2]) auch die dort angeführte Gesetzmäfsigkeit für *Chlorcalcium* und *Chlormagnesium* bestätigt. Wie früher wurde die Anzahl der (Gramm-)Aequivalente [3]) resp. Halbmoleküle bestimmt, welche in (10 ccm) gesättigter Lösung bei Gegenwart variabler Mengen Chlorwasserstoffsäure sich befanden.

---

1) JB. f. 1886, 152 ff. — 2) Compt. rend. **104**, 433; Bull. soc. chim. [2] **47**, 316. — 3) Im Original f. 1886 (Compt. rend. **102**, 619) wurde $BaCl_2$ und $SrCl_2$, im vorliegenden dagegen MgCl und CaCl geschrieben; es ist daher möglich, dafs im JB. f. 1886, 153 statt Summe der Mol. gelesen werden mufs: Summe der Aeq. (= $\frac{1}{2} BaCl_2$ resp. $SrCl_2$).

Löslichkeit des *Chlormagnesiums* bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure.

Nr. der Versuche	$^1/_2$ $MgCl_2$	HCl	Summe der Aeq.	Dichte
1	99,55	0	99,55	1,362
2	95,5	4,095	99,595	1,354
3	90,0	9,5	99,5	1,344
4	82,5	17	99,5	1,300
5	79	20,5	99,5	1,297
6	71	28,5	99,5	1,281
7	60,125	42	102,125	nicht bestimmt
8	46,25	58,75	105	nicht bestimmt
9	38,5	68,5	107	nicht bestimmt
10	32	76	108	nicht bestimmt

Mit Ausnahme der Nummern 7 bis 10 tritt die obige Gesetzmäfsigkeit hier zu Tage.

Löslichkeit des *Chlorcalciums* bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure.

Nr. der Versuche	$^1/_2$ $CaCl_2$	HCl	Summe der Aeq.	Dichte
1	92,7	0	92,7	1,367
2	83,7	9,1	92,8	1,344
3	77,1	16	93,1	1,326
4	66,25	29,25	95,5	1,310
5	53,75	43,45	97,20	1,283
6	36,25	63,5	99,7	1,250
7	20,3	95	115,3	1,238

Mit Ausnahme von Nr. 7 stimmen auch hier die Summen der Aequivalente leidlich mit einander überein; bei längerer Einwirkung der Salzsäure werden aber beide Salze, analog dem Chlornatrium [1]) durch dieselbe ausgefällt. — *Chlorlithium* ähnelt in seinem diefsbezüglichen Verhalten dem Chlormagnesium, während *Chlorkalium* sich wie Chlorammonium [1]) verhält. — Gegenüber Jeannel [2]) betonte Er, dafs die grofse Menge Wasser, welche Derselbe den obigen Körpern hinzufüge, um die angeführte Gesetzmäfsigkeit hervortreten zu lassen, schon an sich gegen die letztere spreche, da hierbei die verhältnifsmäfsig ge-

[1]) JB. f. 1886, 154. — [2]) Daselbst 155.

ringe Masse, welche die Aequivalente Salz + Säure (resp. von Säure allein) ausmache, nicht ins Gewicht falle. Die Säure werde eben so sehr verdünnt, dafs sie als solche nicht mehr zur Wirkung käme.

Derselbe[1]) studirte die Einwirkung von *Schwefelsäure* auf die Löslichkeit von *Sulfaten* und zwar denjenigen, welche keine sauren Salze zu bilden vermögen. Auch diese vermindert, analog der Wirkung von Chlorwasserstoffsäure gegen die Chloride (oben und JB. f. 1886, 152 f.), die Löslichkeit der schwefelsauren Salze, jedoch gegenüber den Chloriden derart, als ob 1 Aequivalent Schwefelsäure 12 Aequivalente Wasser binden, resp. sie als Lösungsmittel unwirksam machen könnte. Die mittelst *schwefelsaurem Kupfer* sowie *schwefelsaurem Cadmium* erhaltenen Resultate waren die folgenden, bei welchen Sulfat und Säure in Aequivalenten pro 10 g Wasser verzeichnet sind, Wasser A diejenige Menge bedeutet, welche von der Säure absorbirt wurde (12 Aequivalente von 1 Aequivalent H_2SO_4) und Wasser S diejenige, welche der Berechnung nach das gesammte Sulfat aufzulösen vermag.

Nr. der Versuche	Dichte	Säure	Sulfat	Wasser A g	Wasser S g	Summe
			Schwefelsaures Kupfer.			
1	1,1435	0	18,6	0	10	10
2	1,1433	4,14	17,9	0,44	9,62	10,06
3	1,1577	14,6	19,6	1,57	8,38	9,95
4	1,1697	31	12,4	3,34	6,76	10,1
5	1,1952	54,2	8,06	5,85	4,33	10,18
6	1,2113	56,25	7,75	6,07	4,16	10,23
7	1,2243	71,8	5	7,76	2,68	10,44
			Schwefelsaures Cadmium.			
1	1,609	0	71,6	0	10	10
2	1,591	3,87	70,9	0,417	9,89	10,3
3	1,545	12,6	62,4	1,36	8,71	10,07
4	1,476	28,1	50,6	3,03	7,06	10,09
5	1,435	43,3	40,8	4,64	5,69	10,33
6	1,421	47,6	37,0	5,13	5,16	10,29
7	1,407	53,8	32,7	5,81	4,55	10,36
8	1,379	71,5	23	7,42	3,2	10,92

[1]) Compt. rend. **104**, 506; Bull. soc. chim. [2] **47**, 497.

Mit Ausnahme von Nr. 7 für Kupfersulfat und Nr. 8 für Cadmiumsulfat überschreitet die Summe von Wasser *A* und Wasser *S* die Zahl 10 sehr wenig, so daſs hierdurch die obige Gesetzmäſsigkeit bestätigt erscheint. Im Uebrigen waren die Arbeiten schwieriger auszuführen, wie die obigen für die Löslichkeit der Chloride, da leicht Uebersättigung der Sulfatlösungen eintrat, die Flüssigkeiten zähflüssig wurden und die Schwefelsäure Feuchtigkeit anzog. — Obschon das *Schwefelsäurehydrat*, $SO_4H_2 . 12H_2O$, sich weder durch thermische noch andere Wirkungen nachweisen läſst, so hat man die Existenz desselben nach obigen Versuchen dennoch anzunehmen.

Derselbe[1]) hat ferner auch die Wirkung der *Salpetersäure* auf die Löslichkeit der *salpetersauren Alkalien* studirt. Auch diese Säure fällt, wie oben für die Chlorwasserstoffsäure gegen Chloride, sowie die Schwefelsäure gegen Sulfate angegeben, die Nitrate aus den Lösungen. In folgender Tabelle sind Säure und Salz, sowie die Summe derselben in Aequivalenten angegeben, während das verzeichnete Wasser für 10 ccm Lösung giebt.

Nr. der Versuche	$NaNO_3$	HNO_3	Dichte	Wasser	Summe der Aeq. von Salz und Säure
1	66,4	0	1,341	7,76	66,4
2	63,7	2,65	1,338	7,79	66,35
3	60,5	5,7	1,331	7,80	66,2
4	56,9	8,8	1,324	7,84	65,7
5	52,75	12,57	1,312	7,84	65,32
6	48,7	16,9	1,308	7,88	65,6
7	39,5	27	1,291	7,84	66,5
8	35,1	32,25	1,285	7,83	67,35
9	31,1	37,25	1,282	7,82	68,35
10	23,5	48	1,276	7,74	71,5
11	18	57,25	1,276	7,62	75,25
12	12,9	71	1,291	7,34	83,9

Hiernach fällt, bis zum 30. etwa (also bis zu einer bestimmten Grenze) ein Aequivalent Salpetersäure so ziemlich auch ein Aequivalent *Natriumnitrat*, welches Verhalten dem-

[1]) Compt. rend. **104**, 911; Bull. soc. chim. [2] **47**, 677.

jenigen der Chlorwasserstoffsäure gegen die Chloride conform ist. Dafs später, bei weiterem Zusatz von Salpetersäure, die Löslichkeit erheblich wächst, rührt sehr wahrscheinlich von der Bildung *saurer Salze* her. Die Gesammterscheinung ist also die, dafs anfangs die Salpetersäure das Salz bis zu einem Minimum der Löslichkeit fällt und von nun an im Gegentheil die letztere erhöht. — Analoge Resultate wurden mit *Ammonium-* und *Kaliumnitrat* erhalten, deren saure Salze bekannt sind.

Im Anschlufs an die obigen Untersuchungen über die Chloride bestimmte Derselbe[1]) endlich die Löslichkeit von *Chlormagnesium* und *Chlorcalcium* bei 0°. Vorerst wurde constatirt, dafs eine solche Bestimmung wegen der leichten Bildung von übersättigten Lösungen dieser Salze misslich sei, weshalb auch ältere Daten erheblich von einander abweichen. Um zuverlässige Resultate zu erhalten, stellte Er Flaschen mit krystallisirtem Salz beschickt, worauf Wasser geschichtet war, in schmelzendes Eis und liefs durch dieselben einen Luftstrom streichen. Nach 24 Stunden wurde sodann auf den oberen Theil der Flüssigkeit ein Platinkörbchen, welches mit den Salzkrystallen gefüllt war, gebracht und nun erst die Löslichkeitsbestimmung vorgenommen. Auf die Weise fand sich für *Chlorcalcium* im Mittel aus mehreren Versuchen, bei welchen das Salz 2 bis 15 Tage lang der Behandlung unterworfen war, dafs 10 ccm Wasser 92,6 Aeq. aufgenommen hatten; die Lösung besafs ein specifisches Gewicht von 1,367. Danach lösen 100 Thle. Wasser 60,3 Thle. Chlorcalcium bei 0°. Für *Chlormagnesium* ergab sich analog: 100 Thle. Wasser lösen 52,2 Thle. desselben bei 0°; die Dichte der Lösung betrug 1,3619 bei 15°.

A. Etard[2]) hat im Anschlufs an Seine[3]) früheren Untersuchungen über *Löslichkeit* auch diejenige des *schwefelsauren Kupfers* studirt, welches letztere Er, um es völlig vom basischen Salz zu befreien, gelinde calcinirte und darauf aus Wasser umkrystallisirte. Im Gegensatz zu den früher untersuchten Ver-

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 47, 318. — [2]) Compt. rend. 104, 1614. — [3]) JB. f. 1884, 128.

bindungen zeigt das Salz $CuSO_4 . 5 H_2O$ nicht eine einzige Löslichkeitscurve, sondern zwei (Gerade), nämlich von —2 bis +55° eine der Formel $s = 11,6 + 0,2614 t$[1]), sowie eine zweite von 55 bis 105°, entsprechend $s = 26,5 + 0,3700 t$. Diese Abweichung fand Er begründet durch die Bildung eines *basischen Salzes* der Formel $3 CuSO_4 . 4 CuO . 12 H_2O$, welches sich innerhalb der Temperaturgrenzen der veränderten Löslichkeitscurve bildet. Etard hat nun aufserdem noch die Löslichkeit des Sulfats bis 190° untersucht und gefunden, dafs zwischen 103 und 105° eine neue Curve beginnt, entsprechend der Gleichung $s = 45,0 - 0,0293 t$; es nimmt also von da die Löslichkeit proportional der Temperatur ab. Auch diese Erscheinung wird begleitet von der Bildung eines neuen Körpers und zwar des wasserärmeren *Hydrats*, $CuSO_4 . 3 H_2O$. Man kann dasselbe in gröfserer Menge durch Erhitzen der gesättigten Lösung des normalen Hydrats im offenen Rohr, innerhalb eines Heizbades, zweckmäfsig zwischen 108 und 110°, darstellen. Nach 48stündigem Verdampfen haben sich danach (aus einem Liter) schöne Krystalle des neuen Salzes gebildet, welches man durch Zerbrechen des Rohres gewinnt und sodann in einem zugeschmolzenen Rohr aufzubewahren hat, weil es an der Luft unter Rückbildung des Salzes $+ 5 H_2O$ zerfliefst.

Carnelley und A. Thomson[2]) stellten folgende Gesetzmäfsigkeiten für die *Löslichkeit organischer Verbindungen* auf: 1) für irgend eine Reihe organischer Verbindungen ist die Curve der Löslichkeit die gleiche wie diejenige der *Schmelzbarkeit*, so dafs die bei der niedrigsten Temperatur schmelzende Substanz auch die löslichste wäre. 2) Die Ordnung der Löslichkeit zweier oder mehrerer *Isomerer* ist unabhängig von der Natur des Lösungsmittels (geprüft bei *m*- und *p-Mononitroanilin*). 3) Das Verhältnifs der Löslichkeiten zweier Isomerer ist constant und in Folge dessen unabhängig von der Natur des Lösungsmittels; diese Thatsache wurde gleichfalls für m- und p-Nitranilin geprüft.

---

[1]) Vgl. JB. f. 1884, 128. — [2]) Chem. News 56, 145.

E. v. Krasnicki[1]) hat die *Löslichkeits*bestimmung folgender Salze vorgenommen, wobei Er zu folgenden Resultaten kam. Da die Salze leicht löslich waren, so genügte ein 1- bis $1^1/_2$ stündiges Schütteln derselben bei constanter Temperatur mit Wasser, um die Lösungen völlig gesättigt zu erhalten. Die Löslichkeitszahlen beziehen sich auf Theile wasserfreien Salzes in 100 Thln. Wasser. *Ameisensaures Calcium*, welches nach Souchay und Groll[2]) in 8 bis 10 Thln. Wasser löslich sein soll, ergab bei 15° eine Löslichkeit von 16,7454; bei 80° von 18,075, bei 0,8° von 16,2978; aus welchen Zahlen sich die Löslichkeitsformel: $S = 16{,}2978 + (t - 0{,}8)\ 0{,}03229 - (t - 0{,}8)^2\ 0{,}0001254$ berechnet. Für *ameisensaures Baryum* (vgl. Souchay und Groll, l. c.) wurde gefunden: bei 1° 27,7744, bei 22,5° 30,6268, bei 63,6° 39,4395, bei 76° 39,3731; woraus sich berechnet: $S = 27{,}7744 + (t - 1)\ 0{,}0236743 + (t - 1)^2\ 0{,}0063622 - (t - 1)^3\ 0{,}000060122$. *Essigsaures Calcium* gab: bei 1° 37,8512, bei 29° 34,2107, bei 80° 30,7864; somit $S = 37{,}8512 - (t - 1)\ 0{,}2575 + (t - 1)^2\ 0{,}0058845 - (t - 1)^3\ 0{,}0000475576$; *essigsaures Baryum*: bei 0,8° 58,473, bei 49,5° 77,28, bei 80° 75,938; $S = 58{,}473 + (t - 0{,}8)\ 0{,}65067 - (t - 0{,}8)^2\ 0{,}005431$; *propionsaures Calcium*[3]): bei 0,2° 41,2986, bei 38° 37,8247, bei 55,2° 37,3598, bei 79° 38,7736; $S = 41{,}2986 - (t - 0{,}2)\ 0{,}11196 + (t - 0{,}2)^2\ 0{,}000085065 + (t - 0{,}2)^3\ 0{,}0000117907$; *propionsaures Baryum* (Linnemann, Renard, l. c.): bei 0,6° 48,2071, bei 19,6° 54,6973, bei 80° 67,8542; $S = 48{,}2071 + (t - 0{,}6)\ 0{,}371205 - (t - 0{,}6)^2\ 0{,}0015587$. Im Original sind ausser diesen Zahlen noch andere für zwischenliegende Temperaturen, sowie Tabellen der Löslichkeitszunahme von 10 zu 10 Graden und endlich auch in einer Tafel Löslichkeitscurven angegeben.

Die Arbeit von Z. N. Miczynski[4]) über die Löslichkeit von *Säuren* und *Salzen* der *Oxalsäure*reihe in Wasser bei verschiedenen Temperaturen ist auch an einem anderen Orte[5]) veröffentlicht worden.

---

[1]) Monatsh. Chem. 8, 595. — [2]) JB. f. 1859, 323 f. — [3]) Linnemann, JB. f. 1871, 555 f.; siehe auch Renard, diesen JB.: Säuren der Fettreihe. — [4]) JB. f. 1886, 156. — [5]) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 94, 15.

In einer Abhandlung von H. Leplay[1]) über *Endosmose*, *Osmose* und *Dialyse*, die meist Bekanntes bringt, ist ein *Apparat* (*Osmometer*) zur Beobachtung dieser Vorgänge beschrieben, mit dessen Hülfe Folgendes constatirt wurde: Zwei mischbare Flüssigkeiten verschiedener Dichte, welche durch Pergamentpapier getrennt sind, versuchen trotz der Undurchdringlichkeit desselben für jede einzelne Flüssigkeit, sich für Dichte und chemische Zusammensetzung in Gleichgewicht zu stellen. Die endosmotische Kraft ist mithin dem Gleichgewicht der *Dichte* zwischen zwei Flüssigkeiten verschiedener Dichte subordinirt. Indefs geht dies nicht so weit, dafs nicht, obschon die Diffusion weiter schreitet, dennoch an einem bestimmten Punkte der Ausgleich der Dichte aufhört; eine Erscheinung, welche darauf zurückzuführen ist, dafs in diesem Falle Endosmose und Exosmose sich das Gleichgewicht halten. Ferner führte Er einen Versuch mit einer gemischten Lösung von *Gummi arabicum* und *Zucker* an, welcher zeigte (mit Hülfe Seines Osmometers), dafs während eine reine Gummilösung von 20° Baumé 50 ccm Wasser durch Pergamentpapier in 47 Stunden 40 Minuten aufnahm, eine derartig verdünnte Lösung, wenn ihr so viel Zucker zugesetzt wurde, dafs wiederum die Dichte 20° Baumé entsprach, diese nunmehr 50 ccm Wasser in einer viel kürzeren Frist (27 Stunden 34 Minuten) aufnahm. Ferner enthielt in diesem Falle das äufsere Wasser nicht nur Zucker, sondern auch Gummi; woraus also erhellt, dafs unter Umständen die mit *Krystalloïden* gemengten *Colloïde* durch das *Pergamentpapier* wie wirkliche Krystalloïde diffundiren, demgemäfs die Graham'sche Theorie hinsichtlich der Colloïde entsprechend einzuschränken wäre. — Körper, deren *Moleküle* eine geringe Ausdehnung besitzen, durchdringen nach Ihm das Pergamentpapier und zwar um so rascher, je kleiner dieselbe ist. Bei der Diffusion der *Melasse* sind dies zunächst *Kaliumnitrat* und *-chlorid*, sodann die Kaliumsalze verschiedener organischer Säuren und endlich *Zucker*; woraus zu schliefsen wäre, dafs erstere Salze die kleinsten Moleküle und der Zucker relativ die gröfsten besäfse. Allgemein

---

[1]) Monit. scientif. [4] 1, 1401.

verhält sich also das Pergamentpapier wie ein „Molekularsieb“, welches die gröfseren Moleküle von den kleineren scheidet; infolge dessen ist auch auf die sorgfältige Bereitung desselben für die Osmose der Technik grofser Werth zu legen, sowie ferner zwischen der Leistungsfähigkeit der einzelnen Sorten des Papiers zu unterscheiden. — Endlich empfahl Er Sein Osmometer für die *Osmose* in der *Zuckerfabrikation*, womit die Schnelligkeit der Diffusibilität sowohl des Pergamentpapiers als auch der Diffusion von Melassen und anderer Zuckersäfte gemessen werden kann, ferner der Einflufs der Dichte der Flüssigkeiten auf die Geschwindigkeit der Osmose, sowie auf den Verlust von Zucker bei den Operationen. Auch der Einflufs der Wärme bei diesen Vorgängen, sowie derjenige der verschiedenen Sorten Pergamentpapier und endlich des Wassers (qualitativ und quantitativ), mithin die praktisch wichtigen Erscheinungen bei der Zuckerosmose können mit dem Instrumente geprüft werden.

Gouy und G. Chaperon[1]) haben vom *thermodynamischen* Gesichtspunkte aus das *osmotische Gleichgewicht* studirt für den einfachen Fall, wonach lediglich das Lösungsmittel die osmotische Scheidewand durchdringen kann; demnach für eine Lösung von (organischen) Colloïden oder auch diejenige einiger (colloïdaler) Salze. Dieses Gleichgewicht hängt ab von den Drucken P_1 und P_2, welche z. B. zwei *Salzlösungen* (von denen die eine als Krystalloid fungirt, demzufolge als reines Lösungsmittel betrachtet werden kann) auf einander ausüben. Die betreffende thermodynamische Gleichung würde demgemäfs lauten: $\varphi(F_2, F_1) = (P_1 - F_1)\frac{K_1}{D_0} - (P_2 - F_2)\frac{K_2}{D_0}$, in welcher D_0 das specifische Gewicht des Lösungsmittels, F_1, F_2 die Maximaltensionen des Dampfes der beiden Lösungen, K_1 und K_2 die Coëfficienten der Contraction bezeichnen, derart, dafs $(K d\omega)/D_0$ das Wachsthum des Volums ausdrückt, dadurch bewirkt, dafs man einem bestimmten Volum der Lösung das Gewicht $d\omega$ des Lösungsmittels hinzufügt. Die Function $\varphi(F_2, F_1)$ endlich stellt dasjenige Quantum Arbeit vor, welches durch die Uebertragung der Einheit des Gewichtes

[1]) Compt. rend. 105, 117.

Dampf von einem Behälter beim Druck F_2 auf einen anderen beim Druck F_1 geleistet wird. Durch diese Gleichung läfst sich dann der *osmotische Druck* bestimmen, d. h. der absolute Werth von $P_1 - P_2$. Dieser hängt nicht nur vom inneren und äufseren Druck des gesammten Systems ab, sondern auch von dem (äufseren) Druck des umgebenden Mediums. Wird, wie bei den gewöhnlichen Fällen, das Gleichgewicht durch die Niveaudifferenz h der beiden Flüssigkeiten, d. h. die *osmotische Steighöhe* [1]) bestimmt (= dem Destillationsgleichgewicht), so kann die letztere, falls die Flüssigkeiten homogen sind, leicht mittelst der Tiefe, bis zu welcher die osmotische Scheidewand eintaucht, berechnet werden. Vollzieht sich der Procefs in einer geschlossenen Umgebung, so würde für den leeren Raum $h = \varphi(F'_2, F'_1)$ sein, wenn F'_2 und F'_1 die Maximal-Dampftensionen an der Oberfläche der Flüssigkeiten vorstellen. Dieser Ausdruck würde aber im Widerspruch mit dem obigen stehen, weshalb man sich die Frage vorlegen kann, ob wirklich eine Lösung von höherem specifischem Gewicht völlig homogen sei, oder ob nicht vielmehr umgekehrt die oben entwickelte Gleichung auf die *Nichthomogenität* der *Lösungen* hinweise. Sie [2]) führten aus, dafs die Einwirkung der Schwerkraft wahrscheinlich derart sei, dafs dieselbe die Lösungen von der Oberfläche nach dem Boden der Gefäfse hin mehr und mehr concentrire. In einer Lösung beim Zustande des permanenten Gleichgewichts hat man die Beziehung: $\varphi(F', F) = \frac{P' - P}{D_m} - \frac{K'}{D_0}(P' - F') + \frac{K}{D_0}(P - F)$, in welcher Gleichung F und F' die Dampftensionen an zwei verschiedenen Flächen, P und P' die Drucke, K und K' die Coëfficienten der Contraction und D_m das Mittel des specifischen Gewichts zwischen den beiden Flächen bedeuten. Hiernach producirt die Schwerkraft eine veränderliche Concentration zwischen den Flächen, derart, dafs die Flüssigkeit am Boden der Gefäfse concentrirter als an der Ober-

---

[1]) Vgl. Duhem, diesen JB., S. 190. — [2]) Ausführlich Ann. chim. phys. [6] 12, 384.

fläche ist. Die Berechnung ergiebt zwar, dass bei den gewöhnlichen *Salzlösungen* dieser Unterschied sehr gering ist; wenn man jedoch dieser Thatsache für die Formel von h Rechnung trägt, so erhält man, ausgehend von der ersteren Gleichung, einen Ausdruck, welcher dieser sowie auch der Formel für das Destillationsgleichgewicht h Genüge leistet.

J. H. van't Hoff[1]) schrieb eine eingehendere Abhandlung über die Rolle des *osmotischen Drucks* in der Analogie zwischen *Lösungen* und *Gasen*, welche einen Auszug nicht wohl erlaubt und aus welcher Folgendes hervorgehoben werden mag. Die osmotischen Bewegungen von Lösungen und Gasen, namentlich den „idealen" (also in Bezug auf Lösungen von solchen, die derartig verdünnt sind, dafs die gegenseitige Wirkung der darin vorhandenen Moleküle vernachlässigt werden kann) können vom Standpunkte des *chemischen Gleichgewichtes* betrachtet werden; derart, dafs damit durch eine poröse Scheidewand in Berührung kommende andere Lösungen resp. Gase mittelst Stöfse ihrer Moleküle sich auszugleichen suchen. Es wird demzufolge das Boyle'sche Gesetz nicht nur für Gase, sondern auch für die ideal verdünnten Lösungen Gültigkeit haben. Dies suchte Er aus Beobachtungen von Pfeffer[2]) für Zuckerlösungen, sowie den „isotonischen" Coëfficienten für Salz- und Zuckerlösungen nach den Untersuchungen von de Vries[3]) zu erweisen, so dafs also für Lösungen die Proportionalität zwischen osmotischem Druck und *Concentration* bestände. Um ferner das Gay-Lussac'sche Gesetz für Lösungen von diesem Gesichtspunkte aus zu erklären, entwickelte Er nach thermodynamischen Grundsätzen eine Gleichung, wonach das Differenzial dP/dT in Bezug auf das constante Volum V, also $(dP/dT)_v = P/T$ sich ergab, mithin $P/T = const.$ Es ist daher der osmotische Druck der absoluten *Temperatur* proportional, falls Volum, d. i. Concentration, constant bleibt, welche Proportionalität eine Modification des Gay-Lussac'schen Gesetzes, angewendet auf Flüssigkeiten, bezeichnet. Die Richtigkeit

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 481 bis 515. — [2]) Osmotische Untersuchungen, S. 71 (in den JB. nicht übergegangen). — [3]) JB. f. 1884, 115 f.

dieser Gesetzmässigkeit wurde praktisch geprüft an Untersuchungen von Pfeffer (l. c.), über Rohrzucker- resp. Natriumtartratlösungen, sowie von Soret[1]), über den Einfluſs des Concentrationsgleichgewichtes auf Salzlösungen. Endlich fand Er auch das Avogadro'sche Gesetz für *Lösungen* bestätigt, indem sich $P/v \, . \, dv = p/V \, . \, dV$ ergab (P/v = Druck; p/V = osmotischer Druck), wonach also $p = P$ wäre. Es enthalten mithin bei gleicher Temperatur und gleichem osmotischem Druck gleiche Volumina verschiedener Lösungen eine gleiche Anzahl Moleküle, weil in ihnen die gleiche molekulare Spannkraft (osmotischer Druck) herrscht. Will man der bekannten Formel für die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac: $PV = RT$ die Avogadro'sche Gesetzmässigkeit einfügen, so ist R zu berechnen für Kg-Moleküle (H_2 = 2 kg; CO_2 = 44 kg u. s. w.). R erhält dann stets den gleichen Werth für sämmtliche Gase, da bei gleicher Temperatur und gleichem Druck die erwähnten Mengen das gleiche Volum einnehmen. Macht man die Berechnung unter Annahme des Volums in Gröſsen von cbm, den Druck in kg pro qm, so ist, ausgehend von Wasserstoff bei 0° und 760 mm: $P = 10333$, $V = 2/0{,}08956$, $T = 273$ und $R = 845{,}05$. Als Gesammtausdruck der Gesetze von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro käme mithin: $PV = 845\,T$; welche Gleichung nicht nur für Gase, sondern auch für Flüssigkeiten gilt. Um derselben (für die Thermodynamik) eine einfache Gestalt zu geben, kann man das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit $= A (= 1/_{423})$ einführen, wonach $R = 2$ anzunehmen wäre und man erhielte: $APV = 2\,T$. Zur Bestätigung dieser Ableitungen führte Er gleichfalls Untersuchungen von Pfeffer (l. c.), de Vries (l. c.), sowie ferner die Gesetzmäſsigkeiten von Raoult[2]) über die Dampfspannungsverminderungen an, wonach diese für das Molekül constant ist und endlich die Arbeiten des Letzteren[3]) über die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen von Lösungsmitteln. Auch das Guldberg-Waage'sche Gesetz[4]) der *Massenwirkung* wird der obigen

---

[1]) JB. f. 1879, 78; f. 1880, 73 f.; f. 1881, 73. — [2]) JB. f. 1878, 55. — [3]) JB. f. 1882, 71; f. 1883, 83 f.; f. 1884, 119 f. — [4]) JB. f. 1879, 22 f.

thermodynamischen Gleichung subordinirt; unter der Annahme, dafs allgemein der Druck das i-fache des darin ausgedrückten Werthes besitzt, wird die Gleichung $APV = 2T$ in $APV = 2iT$ verwandelt, welche letztere sich (nach den im Original gebrachten Entwickelungen) auch bei Abweichungen des Avogadro'schen Satzes für Lösungen in die Guldberg-Waage'sche Lehre einfügt. Bezeichnet man die molekulare Gefrierpunktserniedrigung (Raoult, l. c.) mit t, die latente Schmelzwärme mit W, so würde der Coëfficient i aus der Formel $(100\,Wt)/T = 2iT$ zu berechnen sein. Es wäre also hiernach i proportional der molekularen Gefrierpunktserniedrigung t.

P. Duhem[1]) berichtete, im Anschlufs an die obige Arbeit von van't Hoff, über die *osmotische Steighöhe* von *Lösungen*. Er fand, dafs dieselbe unabhängig sei von der Natur der Membran, jedoch abhängig nicht nur von der Eigenschaft des gelösten Salzes, sondern auch von der Concentration der Lösung, der Gestalt des Osmometers, sowie von der Tiefe, bis zu welcher dieses in das Wasser eintaucht. Diesen Einflufs der Niveaudifferenz hat van't Hoff nicht erkannt, da selbst für sehr verdünnte Lösungen, die Letzterer benutzte, derselbe seine Geltung hat. Es ergiebt sich mithin für die osmotische Höhe ein complicirteres Gesetz, als es van't Hoff annehmen zu können glaubte. Ebenso lassen sich die Beziehungen, welche Letzterer zwischen der „osmotischen Höhe" und der Temperatur oder der Spannkraft des gesättigten Dampfes über der Lösung, oder der Erniedrigung des Gefrierpunktes durch Vermehrung der Concentration aufgestellt hat, nicht in ihrer Einfachheit aufrecht erhalten. Vor Allem ist der Satz, wonach zwei Lösungen, welchen bei gleicher Temperatur die gleiche Dampfspannung zukommt, gleiche osmotische Höhen besitzen, nicht in dieser Einfachheit aufrecht zu erhalten.

Nach F. Schidlowsky[2]) läfst sich die *Diffusion* von *Gasen* und *Dämpfen* durch poröse Körper zur Construction eines *Hygro-*

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. **11**, 567; Ber. (Ausz.) 1887, 244. — [2]) Ann. Phys. Beibl. **11**, 618.

meters benutzen. Letzteres besteht aus einem mit Wasser gefüllten, mit einem Wassermanometer verbundenen und durch eine poröse Platte bedeckten Cylinder. Bringt man diesen *Apparat* in freie Luft, so steigt bald das Manometer und zwar um so höher, je weiter die umgebende Luft von dem Sättigungszustande mit Wasserdampf entfernt ist. Wird der Cylinder nicht mit Wasser, sondern mit Schwefelsäure gefüllt, d. h. enthält er trockene Luft, so fällt das Manometer. Im Uebrigen ist die Druckänderung eine Function der Temperatur und für verschiedene poröse Platten verschieden. — Mit einer Modification, aber im Uebrigen auf dem gleichen Princip basirt, läfst sich der Apparat auch als *Gasindicator* (z. B. für Kohlensäure) verwerthen. Bei den Versuchen geht also entweder (im ersten Falle) der Wasserdampf aus dem Inneren des Gefäfses in die Umgebung, resp. die Luft den umgekehrten Weg, oder (im zweiten Falle) die letztere aus dem Inneren ins Aeufsere und der Dampf in entgegengesetzter Richtung, welcher letztere durch die porösen Scheidewände absorbirt wird, wodurch eine Druckabnahme entsteht.

Eine Abhandlung von S. H. Burbury [1]) über *Diffusion der Gase* (resp. der *Moleküle*) ist lediglich physikalisch-mechanischen Inhalts.

J. J. Coleman [2]) veröffentlichte eine Untersuchung über die freie *Diffusion* verschiedener *Flüssigkeiten*, wobei Er sich der Graham'schen [3]) Methode bediente, darin bestehend, dafs die zu untersuchende Flüssigkeit mit Hülfe einer Pipette auf den Boden eines mit Wasser gefüllten Gefäfses gebracht und sodann die in das Wasser diffundirte Menge in der (nach einer bestimmten Zeit bis zu einer bestimmten Tiefe) mittelst eines feinen Hebers abgezogenen Flüssigkeit bestimmt wurde. Die zur Ausführung dienenden Glascylinder hatten 36 mm Durchmesser; statt der Pipette bediente Er sich eines Hebers mit enger Röhre, deren kurzes Ende zu der (höher stehenden) Salzlösung führte, während das längere in den Cylinder tauchte, in welchen sodann die

---

[1]) Phil. Mag. [5] **24**, 471 bis 479. — [2]) Daselbst **23**, 1 bis 10. — [3]) JB. f. 1861, 62 f.

letztere zu 50 ccm Höhe flofs. Endlich construirte Er auch einen Diffusions-*Apparat* für Seine Zwecke, welcher in verdünnter Luft zu arbeiten und ferner erlaubte, direct von der Oberfläche des Diffusionsgefäfses eine bestimmte Menge Flüssigkeit zur Untersuchung abzuziehen. Vergleichsweise constatirte Er derart, dafs von folgenden, ursprünglich 20procentigen Lösungen ein Procent bis zu folgender Höhe in Wasser während 20 Tagen bei 12,5° diffundirte: *Chlorwasserstoffsäure* 250 mm, *Salpetersäure* 225 mm, *Kaliumhydrat* 225 mm, *Schwefelsäure* 175 und *Natriumhydrat* 187 mm. *Ammoniaklösung* vom spec. Gewicht 0,88 stieg zu 1 Proc. unter den gleichen Umständen bis zu 200 mm, eine gesättigte Lösung von *Chlornatrium* bis zu 162 mm und endlich eine solche von *Magnesiumsulfat* auf 87 mm. — Aus Seinen übrigen Beobachtungen glaubte Er sodann schliefsen zu können, dafs bei den *anorganischen Verbindungen* (geprüft an Natrium-, Magnesium- und Aluminiumsulfat, Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Ueberchlorsäure) mit dem Wachsen des *Molekularvolums* auch ein solches der *Diffusibilität* eintrete. Jedoch ergab es sich, dafs trotz der gleichen Molekularvolumina von *Zink-* und *Magnesiumsulfat* dennoch ihre Diffusionskraft nicht die gleiche war, so dafs vom ersteren Salz 7 Proc. 100 mm hoch stiegen, während vom letzteren 9 Proc. die gleiche Höhe erreichten. Aehnliches fand statt mit *chromsaurem* und *wolframsaurem* Natrium, welche bei gleichem Molekularvolum ebenfalls ungleiche Diffusibilität zeigten. Sodann constatirte Er, dafs die Diffusibilität von *Chlorrubidium* fast die gleiche wie die von *Chlorkalium* sei, demzufolge gröfser wie die von Chlornatrium, und zwar folgender Tabelle gemäfs:

Höhe der diffundirten Schicht	Chlorrubidium	Chlorkalium	Chlornatrium
mm	Proc.	Proc.	Proc.
22	68	64	60
44	39	39	31
66	19	19	10
88	7	7	3
110	3,5	3,5	—

Thermisch - chemische Untersuchungen.

F. Wald[1]) bemängelt Clausius' Ableitung des *zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie*, den Er nur als Erfahrungssatz gelten lassen will, da vollkommen umkehrbare Kreisprocesse, vermittelst deren der zweite Hauptsatz abgeleitet wird, nach Ihm nicht existiren können, indem unendlich kleine Einwirkungen erst in unendlich langer Zeit endliche Zustandsänderungen bewirken würden. Jede *reale Zustandsänderung* im Sinne der mechanischen Wärmetheorie wäre daher nicht vollkommen umkehrbar.

G. A. Hirn[2]) widerspricht einem von Clausius in dessen Anwendung der *mechanischen Wärmetheorie auf Dampfmaschinen* ausgesprochenen Satze, dafs der Einflufs der Wände des Dampfcylinders auf die Arbeitsleistung der Maschine zum Vernachlässigen gering und auch theoretisch nicht zu bestimmen sei. Die Einzelheiten haben mehr technisches Interesse.

F. Lucas[3]) leitete in einer Untersuchung über die *allgemeinen thermodynamischen Eigenschaften der Materie* den Satz ab: Wenn es möglich sein soll, die *absolute Temperatur* und die innere Energie eines Körpers als Functionen des Volumens und des Druckes zu betrachten, so mufs die absolute Temperatur gleich sein dem Product aus dem Druck und einer Function des Volumens, oder die innere Energie mufs lediglich eine Function der Temperatur sein.

Hugoniot[4]) hat von Neuem[5]) gegen die Hirn'schen Bemerkungen[6]) über den *Ausflufs der Gase* in Bezug auf *thermodynamische* Vorgänge eine Erwiderung folgen lassen.

L. Boltzmann[7]) besprach einen von Pebal vermutheten und Ihm von Letzterem mitgetheilten *thermochemischen Satz*, betreffend nicht umkehrbare *elektrolytische Processe*. Für die bei

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 408. — [2]) Compt. rend. 105, 716. — [3]) Daselbst 104, 1083. — [4]) Daselbst 104, 46. — [5]) Vgl. JB. f. 1886, 165. — [6]) Daselbst S. 164. — [7]) Monatsh. Chem. 8, 230.

umkehrbaren elektrolytischen Processen auftretende secundäre Wärme hatte v. Helmholtz [1]) eine Berechnung aufgestellt, die jedoch nur dann realisirbar ist, wenn bei der Elektrolyse an den Elektroden kein Gas aufsteigt, da in diesem Falle der Procefs nicht mehr umkehrbar wäre; es ist alsdann die frei werdende Wärme geringer, als die Formel verlangt. Pebal vermuthete nun: wenn in einer idealen Zersetzungszelle mit vollkommener Umkehrbarkeit der Processe die gesammte *Wärmetönung*, wie sie sich nach der Formel von v. Helmholtz berechnet, gleich Q_1, die Wärmetönung, welche bei der von Gasentwickelung begleiteten Elektrolyse auftritt, gleich Q sei, so müsse $Q_1 - Q$ einen dem sich entwickelnden Gase eigenthümlichen Werth besitzen, der vielleicht die Dissociationswärme der Moleküle dieses Gases in einzelne Atome darstelle, wozu etwa noch die Ueberführung aus dem condensirten in den gasförmigen Zustand käme. Diese Beziehung wurde bisher an folgenden Substanzen geprüft (Wärmetönungen in Grammcalorien ausgedrückt):

	Q_1	Q	$Q_1 - Q$
H_2SO_4	179,17	68,46	55,41 × 2
$2(AgNO_3)$	76,59	16,78	59,81
$CuSO_4$	118,70	55,96	62,74
$Pb(NO_3)_2$	128,74	68,07	60,37
$ZnSO_4$	162,16	106,09	56,07
$Zn(C_2H_3O_2)_2$ . . .	161,30	100,71	60,59
$Cu(NO_3)_2$	116,87	52,41	64,46
$Pb(C_2H_3O_2)_2$ . . .	117,86	65,77	52,09

Boltzmann spricht die Hoffnung aus, dafs die ausgesprochenen Vermuthungen zu weiteren Experimenten und Speculationen Anlafs geben möchten.

C. Duclaux [2]) stellte Vergleiche an zwischen der *Wirkung des Sonnenlichtes* und derjenigen der *Wärme* auf eine Reihe von *organischen Verbindungen* bei Gegenwart verschiedener oxydirender Substanzen. Die in einer Tabelle niedergelegten Versuchsresultate zeigen, dafs das Licht alle Verbrennungserscheinungen hervor-

[1]) v. Helmholtz, ges. Abhandl. 2, 958. — [2]) Compt. rend. 104, 294.

rufen kann, welche durch Wärme veranlafst werden, dafs sogar bestimmte Verbrennungsphänomene ihm specifisch eigenthümlich sind. Die entstehenden Producte haben sämmtlich eine geringere Molekulargrösse, als die ursprünglichen Verbindungen.

W. Ramsay und S. Young [1]) setzten Ihre Studien über *Verdampfung* und *Dissociation* [2]) fort. Die vorliegende sechste Abhandlung betrachtet den continuirlichen Uebergang der Stoffe *vom flüssigen in den gasförmigen Zustand* bei allen Temperaturen. Für den *Druck* p und die *absolute Temperatur* T einer Flüssigkeit oder eines Gases bei constantem *Volumen* wird die Beziehung aufgestellt: $p = bT - a$, in welcher a und b von der Natur der Stoffe und vom Volumen abhängige Constanten bedeuten. Hiernach würden in einem Diagramm, welches die Beziehungen zwischen Temperatur, Druck und Volumen von Gasen und Flüssigkeiten darstellt, und in welchem Drucke als Ordinaten, Temperaturen als Abscissen dienen, die Linien gleichen Druckes Gerade sein. Diese Beziehung wurde an einem umfangreichen Beobachtungsmaterial für *Aether* und *Kohlendioxyd* nachgewiesen.

In einer Fortsetzung dieser Arbeit [3]) theilten Dieselben Beobachtungen an *Methyl-* und *Aethylalkohol* mit, durch welche die im vorigen Referate entwickelten Beziehungen bestätigt werden. *Essigsäure* und *Untersalpetersäure* verhalten sich jedoch abweichend. Betrachtet man dieselben als vollkommene Gase und construirt die Curven gleichen Volumens (*Isochoren*) einmal für die einfachen Moleküle $C_2H_4O_2$ und NO_2, zum andern für die Doppelmoleküle $C_4H_8O_4$ und N_2O_4, so nähert sich alsdann für tiefere Temperaturen die beobachtete Isochore der ersteren dieser Curven, für allmählich steigende neigt sie sich dagegen der letzteren zu, um sich ihr zuletzt asymptotisch anzuschliefsen. Auf Grund einiger an diese Beobachtungen geknüpfter theoretischer Erörterungen sahen sich Ramsay und Young veranlafst, den von Wroblewski [4]) entwickelten Sätzen zu widersprechen.

---

[1]) Phil. Mag. [5] 23, 435; Zeitschr. phys. Chem. 1, 433. — [2]) JB. f. 1885, 147; f. 1886, 197 bis 200. — [3]) Phil. Mag. [5] 24, 196. — [4]) JB. f. 1886, 14; siehe auch das dort nicht citirte Original: Monatsh. Chem. 7, 383.

Ferner lieferten Dieselben[1]) in weiterer Fortsetzung obiger Arbeiten eine Studie über die *thermischen Eigenschaften* eines Gemisches von *Aethylalkohol* und *Aether*. Für die Componenten war (vergl. die beiden letzten Referate) gezeigt worden, dafs die Isochoren Gerade sind. Es wurden nun Ausdehnung, Dampfdruck und Compressibilität des Gemisches im flüssigen und gasförmigen Zustande bei verschiedenen Temperaturen und Drucken bestimmt. Die Dampfdrucke desselben variirten mit dem Volumen, sodafs die Spannungen nicht durch eine Linie, sondern durch ein Band darstellbar waren; bei der Compression des Dampfes wuchs der Druck mit der Volumenverminderung stetig weiter, auch als bereits wieder Flüssigkeit condensirt war, so dafs der Dampfdruck des Gemisches sich nicht nach der statischen Methode bestimmen liefs. Die Isochoren erwiesen sich in der Nähe des Condensationspunktes sowohl für den flüssigen als den gasförmigen Zustand als Curven. Beim Mischen der beiden Körper finden Volumenänderungen statt, die bei höherer Temperatur am auffallendsten sind; folgender Auszug aus den zahlreichen Einzelbeobachtungen möge davon ein Bild geben:

Temperatur	Druck: 50 000 mm				
	Vol. von 0,486 g Aether	Vol. von 0,514 g Alkohol	Summe der Volumina	Vol. von 1 g des Gemisches	Volumenänderung in Proc.
150°	0,8793	0,7739	1,6532	1,624	— 1,77
200	1,0858	0,8947	1,9805	1,954	— 1,34
220	1,2850	0,9770	2,2620	2,283	+ 0,93
230	1,4501	1,0515	2,5016	2,710	+ 8,33
244	1,790	1,365	3,155	5,100	+ 61,65
255	2,138	4,011	6,149	6,490	+ 5,65
275	2,655	5,574	8,229	8,040	— 2,30

Am stärksten, bis zu 115 Proc., werden die Dilatationen bei der Mischung unter Drucken, die zwischen dem kritischen Drucke des Alkohols und des Aethers liegen.

[1]) Chem. Soc. J. 51, 755; Chem. News 56, 18 (Ausz.).

In einer weiteren Studie „über *Verdampfung* und *Dissociation*“ bestimmten Dieselben[1]) die Ausdehnung des flüssigen *Methylalkohols*, seine Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen und die Zusammendrückbarkeit im Dampfzustande; aus diesen Daten wurde alsdann die Dichte des gesättigten Dampfes und die Verdampfungswärme abgeleitet. Die Untersuchungen erstreckten sich auf Temperaturen von — 15 bis + 240°, die Druckgrenzen sind 11 bis 60000 mm. Die kritische Temperatur wurde zu 240°, der kritische Druck zu 59700 mm gefunden.

Von Denselben[2]) ist endlich eine zusammenfassende Uebersicht über die Resultate Ihrer früheren[3]) Studien über *Verdampfung* und *Dissociation* erschienen, die zugleich einige frühere Messungen corrigirt enthält.

Clarence Seyler[4]) glaubte ein neues *Fundamentalgesetz der Thermochemie* entdeckt zu haben. Nach Ihm läfst sich die *Verbindungswärme* zweier Elemente darstellen durch die Summe von zwei Constanten, die jedem Elemente eigenthümlich sind. Für diese Constanten gab Er eine Tabelle sammt dem Verfahren ihrer Ableitung.

Sp. U. Pickering[5]) zeigte in einer Kritik dieser Abhandlung, dafs die Aufstellung dieser Constanten eine blofse Selbsttäuschung sei, indem die „berechneten“ Werthe lediglich eine Reproduction der experimentell gefundenen darstellten und durch die ganze Betrachtung keine einzige neue Thatsache zu entdecken sei.

Ch. V. Burton[6]) behandelte die *Dimensionen der Temperatur* nach Länge, Masse und Zeit und versuchte eine *absolute Einheit der Temperatur* aufzustellen. Nach W. Thomson's zweiter absoluter Scala läfst sich die Beziehung zwischen zwei Temperaturen unabhängig von einer conventionellen Gröfse der Grade auffinden. Besitzt nun nach dieser Scala ein absolut vollkommenes Gas die Temperatur t und ist die mittlere kinetische

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 42, 37. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 237. — [3]) JB. f. 1885, 147; f. 1886, 197. — [4]) Monit. scientif. [4] 1, 935; Chem. News 55, 144, 175. — [5]) Monit. scientif. [4] 1, 944; Chem. News 55, 227. — [6]) Phil. Mag. [5] 24, 96.

Energie eines Moleküls desselben $= E$, so gilt: $E = Kt$, worin K eine für alle vollkommenen Gase bei allen Temperaturen gültige Constante ist. Somit ist die Temperatur $t = E/K$ vollständig bestimmt durch die mittlere kinetische Energie eines Moleküls eines vollkommenen Gases bei der betreffenden Temperatur. Nehmen wir K als Einheit, so gewinnen wir eine absolute Temperatureinheit, indem dann wird: $t = E$. Nun ist für ein vollkommenes Gas $PV = {}^2/_3\, nE$, wenn n die Zahl der Moleküle im Volumen V bedeutet. Ist dann $P = 1$ atm., $V = 1$ ccm, $t = 0^0$ C.; so würde, wenn, nach W. Thomson, n ungefähr gleich $6{,}10^{21}$ ist, sein: $E = 2{,}5 \,.\, 10^{-16}$. Dies wäre mithin der Werth von 0^0 in absolutem (cm. g. s.) Mafs, die absolute Einheit der Temperatur wäre also $= 273/2{,}5 \,.\, 10^{16}$ Centigrade. Diese Zahlen können natürlich höchstens als Annäherung gelten.

R. Anschütz [1]) veröffentlichte eine Broschüre, betitelt: Die *Destillation* unter vermindertem Druck im Laboratorium, welche sich zunächst mit der Angabe-Beschreibung eines *Apparates* für diese Operation befafst. Sodann sind darin *Thermometer* beschrieben, welche als fixe Punkte besitzen: 1) Die Temperatur des schmelzenden Eises, 2) diejenige des 50^0 warmen Wassers (mit einem Normalthermometer gemessen), 3) diejenige des kochenden Wassers (natürlich wie die folgenden Siedepunkte unter 760 mm), 4) den Siedepunkt des Anisols (154^0), 5) denjenigen des Naphtalins (217^0), 6) des Diphenyls ($255{,}5^0$) und endlich 7) des Benzophenons (307^0). Diese fixen Punkte wurden auf sieben Thermometer vertheilt, so dafs Thermometer I die Temperatur von -2 bis $+51^0$, II diejenige von 40 bis 105^0, III von 90 bis 160^0, IV von 140 bis 220^0, V von 195 bis 265^0, VI von 238 bis 315^0 und endlich VII die Wärmegrade von 296 bis 368^0 umfafste. Mit diesen Thermometern sind im Original eine grofse Anzahl (247) *organischer Verbindungen* (der Fett- und aromatischen Reihe) auf die Siedepunkte unter 12 mm Druck untersucht, von denen folgende genannt sein mögen, weil bei ihnen der Siedepunkt unter Atmosphärendruck nicht bekannt ist; einige der-

---

[1]) Bonn (Behrendt) 1887, 32 Seiten.

selben zersetzen sich bei höherem Druck resp. höherer Temperatur, die anderen sind auf ihren gewöhnlichen Siedepunkt nicht untersucht: *Acetyllävulinsäure* (127,4 bis 127,6°; zersetzt sich unter Atmosphärendruck); *Acetylentetrabromid* (112 bis 112,2°; zersetzt sich); *Acetylidentetrabromid* (97,8 bis 98,6°; zersetzt sich); *Aethyloxalsäure* (108 bis 108,4°; zersetzt sich); *n-Propyloxalsäure* (110,4 bis 112°; zersetzt sich); *Dichlorglycolsäure-Dimethyläther* (68 bis 69°; zersetzt sich); *Dichlorglycolsäure-Diäthyläther* (86 bis 86,2°; zersetzt sich); *Dichlorglycolsäure-Di-n-propyläther* (105 bis 105,8°; zersetzt sich); *Oxaminsäure-Aethyläther* (140,6°; unter 760 mm nicht bestimmt); *Bernsteinsäure-n-Propyläther* (126 bis 126,2°; nicht bestimmt; *Maleïnsäure-n-Propyläther* (126,8°; nicht bestimmt); *Maleïnanil* (162,1 bis 162,3; nicht bestimmt); *Fumarsäure-n-Propyläther* (123,6 bis 123,8°; nicht bestimmt); *Citraconanil* (171,7°; nicht bestimmt); *Itaconylchlorid* (84,2 bis 85°; nicht bestimmt); *Itaconsäureanhydrid* (114 bis 114,8°; geht Umlagerung ein); *Aepfelsäure-Dimethyläther* (122,4 bis 122,6°; zersetzt sich); *Acetyläpfelsäure-Dimethyläther* (131 bis 131,4°; zersetzt sich); *Acetyläpfelsäureanhydrid* (159,2 bis 159,4°; zersetzt sich); *Traubensäure-Aethyläther* (150,8°; nicht bestimmt); *Aconitsäure-Tri-n-propyläther* (186,2 bis 187°; nicht bestimmt); *Citronensäure-Trimethyläther* 164,1 bis 164,5°; zersetzt sich); *Citronensäure-Triäthyläther* (170,7 bis 171,5°; zersetzt sich); *Acetylcitronensäure-Trimethyläther* (168,3 bis 168,5°; zersetzt sich); *Aethylcamphersäure* (185,5°; zersetzt sich); *Benzyldiphenylamin* (251,4°; zersetzt sich); *p-Monobromanilin* (121,6°; zersetzt sich); *Phenylhydrazin* (119,6 bis 119,8°; zersetzt sich); *p-Monoamidoazobenzol* (225 bis 226°; nicht bestimmt); *Acetyltribromphenol* (168,5 bis 169,1°; nicht bestimmt); *Acetyl-o-mononitrophenol* (145°; nicht bestimmt); *p-Mononitrophenol* (179,6 bis 179,8°; nicht bestimmt); *Acetyl-p-isobutylphenol* (126,4 bis 126,8°; nicht bestimmt); *Pyrogallol* (171,5°; nicht bestimmt); *o-Mononitrobenzaldehyd* (137,2 bis 137,4°; nicht bestimmt); *m-Mononitrobenzaldehyd* (146,4°; nicht bestimmt); *m-Mononitrobenzalchlorid* (149 bis 150,6°; nicht bestimmt; *Phenylacetylchlorid* (95,4 bis 95,8° unter 14 mm; nicht bestimmt); *Cuminsäure* (164 bis 164,2°; nicht bestimmt); *Acetylsalicylsäurechlorid* 134,6 bis

135°; nicht bestimmt); *Zimmtsäure-p-Kresoläther* (215°; zersetzt sich); *α-Monobromzimmtsäurechlorid* (152,2 bis 152,8°; nicht bestimmt); *Benzoïn* (192,4 bis 194°; zersetzt sich); *Benzil* (188°; nicht bestimmt); *Chlorbenzil* (195 bis 196°; zersetzt sich); *β-Naphtylamin* (161,6 bis 161,8°; nicht bestimmt).

E. Guillaume [1]) stellte Untersuchungen an über *Quecksilberthermometer*. Es zeigte sich, dafs Thermometer aus demselben Material, jedes für sich untersucht, innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler identische Resultate liefern; dagegen ergab ein Vergleich zwischen einem Thermometer aus Krystall*glas* mit einem solchen aus Hartglas, dafs zwischen 0 und 100° ersteres höhere Werthe liefert als letzteres. Daher können à posteriori thermometrische Angaben nur dann als Grundlage genauer Rechnungen dienen, wenn die Zusammensetzung des zum Thermometer verwendeten Glases, sowie die Art und Weise der Berücksichtigung der Verschiebungen des Nullpunktes bekannt ist. Es wäre daher die allgemeine Einführung eines einheitlichen Normalglases zur Herstellung von Thermometern zu empfehlen, entweder des französischen Hartglases, oder des Jenensischen Normalglases [2]), falls letzteres in genügend grofsen Quantitäten beschafft werden könnte.

Derselbe [3]) wies ferner darauf hin, dafs es durchaus nöthig ist, thermometrische Angaben auf eine *einheitliche Scala* zu beziehen, da sonst bei Benutzung thermischer Coëfficienten, die von verschiedenen Beobachtern bestimmt sind, numerische Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften der Körper vollständig verdeckt erscheinen können.

Derselbe [4]) berichtete weiter über eine Reihe von im Bureau international des Poids et Mesures ausgeführten sorgfältigen Untersuchungen über *Quecksilberthermometer*. Diese Untersuchungen erstreckten sich auf Calibrirung, Bestimmung der Druckcoëfficienten, Verschiebung des Nullpunktes bei Verwendung

---

[1]) Arch. ph. nat. [3] 17, 19. — [2]) JB. f. 1885, 117. — [3]) Arch. ph. nat. [3] 18, 341. — [4]) Ann. Phys. Beibl. 11, 322 (Ausz. aus Trav. et Mém. du Bur. int. d. Poids et Mes. 5, 1).

verschiedener *Glas*sorten, ferner die zur Vollendung der Depression des Nullpunktes nöthige Zeit, die Aenderungen des Fundamentalabstandes und endlich die Vergleichung verschiedener Thermometer.

G. Gerosa[1]) bemerkte, dafs die von Clayden[2]) angegebene Formel zur Bestimmung des Quecksilbervolums in einem fertigen *Thermometer* bereits früher von Ihm entwickelt worden sei in der Form:

$$P = \frac{\pi - v_0 d_0}{1 - \frac{d_0}{D_0}[1 + (\delta - K)t]},$$

worin P das Gewicht des im Thermometer enthaltenen Quecksilbers, π das Gewicht des Thermometers, v_0 und v_t das Volumen des Thermometers bei 0° und t^0 (derjenigen Temperatur, bei der das Quecksilber den ganzen inneren Raum erfüllt), δ und K die Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers und des Glases bedeuten.

E. Branley[3]) schilderte ein besonderes Verfahren der Ablesung am *Thermomultiplicator*, welches Abweichungen der astatischen Nadel bis auf ca. 20″ zu bestimmen gestattet.

S. Young[4]) beschrieb ein empfindliches *Thermometer für Vorlesungszwecke*; bei demselben reicht das Scalenrohr bis fast auf den Boden der Kugel, welche zum Theil mit Aether gefüllt ist; die mit der Temperatur schnell wachsende Dampfspannung des letzteren bewirkt eine bedeutende Empfindlichkeit des Instrumentes; die Theilung desselben ist eine empirische.

Haddow[5]) schreibt die Aenderungen des *Nullpunktes von Thermometern* Aenderungen der molekularen Structur des *Glases* zu (s. oben), da sie auch bei offener Röhre stattfinden, wo innen und aufsen gleicher Druck herrscht. Er empfiehlt von Ihm construirte *justirbare Thermometer* mit verschiebbarer Scala, die ohne Weiteres eine Justirung des Nullpunktes und damit der ganzen Scala gestatten, falls die Röhre keine wesentlichen Kaliberfehler hat.

---

[1]) Riv. sc.-industr. 18, 326. — [2]) JB. f. 1886, 179. — [3]) Compt. rend. 104, 1059. — [4]) Chem. News 56, 261. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 6, 130.

Sp. U. Pickering[1]) ist der Meinung, dafs der *todte Gang empfindlicher Thermometer* (verschiedene Angaben derselben Temperatur, je nachdem dieselbe auf- oder absteigend erreicht wird) Verunreinigungen der Röhre zuzuschreiben sei, welche durch das Eindringen von Luft verursacht werden. Er räth, zur Vermeidung dieses Fehlers die Röhren sofort nach dem Ausziehen zuzuschmelzen und erst unmittelbar vor der Verwendung zum Anfertigen von Thermometern wieder zu öffnen. Weiter enthält der Aufsatz Mittheilungen über den Einflufs des äufseren Druckes auf Thermometerangaben.

Derselbe[2]) machte einige Bemerkungen über *empfindliche Thermometer*, die nichts wesentlich Neues enthalten.

R. Wegscheider[3]) discutirte das von S. Pickering[4]) angegebene *empfindliche Thermometer* mit dem Resultate, dafs die Fadenlänge desselben nicht als unverändert betrachtet werden dürfe und dafs die nöthige Correction nicht berechnet werden könne, so lange die in Betracht kommenden Ausdehnungscoëfficienten nicht noch genauer bestimmt seien als bisher.

Ein Ungenannter[5]) beschrieb ein neues *Metallthermometer*, welches im Wesentlichen aus einer spiralförmig gewundenen, mit Mohnöl gefüllten Röhre aus dünnem, hart gehämmertem Kupfer besteht, welche bei Temperaturschwankungen sich infolge der Volumänderungen des Mohnöls auf- und einrollt; diese Bewegungen werden durch ein Hebelwerk auf einen Zeiger übertragen. Das Thermometer läfst sich auch leicht in einen elektrischen Temperaturanzeiger, sowie in ein Maximal- und Minimalthermometer verwandeln.

J. Mensching und V. Meyer[6]) beschrieben ein *Pyrometer*, welches zugleich als *Apparat für Dampfdichtebestimmungen* bei hohen Temperaturen dient. Dasselbe ist im Wesentlichen ein Dampfdichtebestimmungsapparat nach dem Luftverdrängungsverfahren[7]), dessen unteres Gefäfs aus Platin besteht, welches, um

---

[1]) Phil. Mag. [5] 23, 401. — [2]) Chem. News 55, 199. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 11, 424 (Ausz. a. Zeitschr. f. Instrumentenk. 6, 266). — [4]) Ann. Phys. Beibl. 10, 760 (in den JB. f. 1886 nicht übergegangen). — [5]) Dingl. pol. J. 265, 94. — [6]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 145; Ber. 1887, 582. — [7]) JB. f. 1878, 30 f.

die Diffusion glühender Kohlenwasserstoffe zu vermeiden, in ein Porzellanrohr eingeschlossen ist. Ein einfacher *Compensator* erlaubt die Correction für die Verschiedenheit der Temperatur des oberen Theiles zu bestimmen. Zugleich gestattet der Apparat das Arbeiten mit Stickstoff unter Ausschlufs jeder Spur von Luft.

Nach H. Le Chatelier's [1]) Untersuchungen über die *Messung hoher Temperaturen* durch *Thermoëlemente* sind zur Construction der letzteren Palladium und Eisen wegen ihrer Unhomogeneïtät nicht geeignet, dagegen ist empfehlenswerth reines Platin, auch legirt mit Rhodium, Iridium und Kupfer. Als sehr constant empfohlen werden Elemente aus reinem geschmolzenen Platin und geschmolzener Legirung von Platin mit 10 Proc. Rhodium. Die elektromotorische Kraft E läfst sich, wenn die eine Löthstelle auf 0° gebracht ist, nur durch eine ziemlich complicirte Formel darstellen; für Temperaturen der zweiten Löthstelle von 300 bis 1200° genügt die Annäherung $E = -15 \times 0{,}115\, t$. Für ein Element aus reinem Platin und geschmolzenem sowie geschmiedetem Palladium ist zwischen 0 und 1500°, abgesehen von störenden Einflüssen der Unhomogeneïtät des Palladiums, $E = 4{,}3\, t \times 0{,}00073\, t^2$.

Derselbe [2]) bedient sich zur *Bestimmung hoher Schmelz- und Zersetzungstemperaturen* eines von Ihm construirten *elektrischen Pyrometers*. Die zu untersuchende Substanz befand sich in einem von strengflüssigem Material umgebenen Platinconus, in welchen ein Thermoëlement eingebettet war; das Ganze wurde darauf in einem Forquignon'schen Ofen erhitzt und der Gang der Erhitzung nach dem Ausschlag des Galvanometers von Secunde zu Secunde vermittelst Inductionsfunkens photographisch registrirt. Der Eintritt des Schmelzens der Substanz im Platinconus äufserte sich dann durch einige Zeit andauernde Constanz der Temperatur. Es wurden folgende Schmelzpunkte bestimmt und mit den Angaben der Carnelley'schen Tafeln [3]) verglichen:

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 11, 351 (Ausz. a. J. de Phys. [2] 6, 23). — [2]) Bull. soc. chim. [2] 47, 300. — [3]) JB. f. 1876, 30.

	Le Chatellier:	Carnelley:		Le Chatellier:	Carnelley:
KCl	740°	734°	K_2SO_4	1015°	—
NaCl	775	772	$K_2C_2O_4$	975	—
$CaCl_2$	755	719	$Na_4P_2O_7$	957	—
$BaCl_2$	847	772	$KClO_3$	370	359
$SrCl_2$	840	812	Cu_2S	1100	—
Na_2CO_3	810	814	Weifser Flofs	1135	—
$BaCO_3$	795	—	Grauer „	1240	—
K_2CO_3	885	834	Graues Gusseisen	1220	—
Na_2SO_4	867	861	Nickel	1420	—
BaN_2O_6	592	—			

Dasselbe Verfahren der Temperaturbestimmung läfst sich auch für das Studium von *chemischen Processen* anwenden, sobald das Eintreten derselben mit genügend starker Temperaturänderung verknüpft ist. So wurde ermittelt:

K_2SO_4:	dimorphische Umlagerung	550°
Harter Stahl:	Recalescenz	650
$SrCO_3$:	Zersetzung	820
$MgCO_3$	„	680
$CaCO_3$	„	890
Dolomit { $MgCO_3$	„	765 (? C. K.)
Dolomit { $CaCO_3$	„	895
$FeSO_4$	„	700
$MnSO_4$	„	990
$MgSO_4$	„	1160
Al_2O_3:	Unlöslichwerden in Säuren	850
Cr_2O_3	„ „ „	900
Fe_2O_3	„ „ „	950

L. Rügheimer [1]) beschrieb und veranschaulichte durch Zeichnung einen praktischen *Thermoregulator*, der für beliebige Temperaturen verwendbar ist. In dem Raume, dessen Temperatur constant gehalten werden soll, befindet sich ein Luftreservoir, welches vermittelst eines dünnen Rohres mit einer aufserhalb angebrachten gewöhnlichen Quecksilbersperrung des Gaszuflusses verbunden ist; aufserdem läfst sich die im Reservoir eingeschlossene Luft mittelst eines Hahnes mit der Atmosphäre ins Gleichgewicht setzen. Nachdem die constant zu haltende Temperatur bei offenem Hahne erreicht ist, wird letzterer ge-

[1]) Ber. 1887, 1280.

schlossen; vermöge der Volumveränderungen der im Reservoir enthaltenen Luft wird dann bei steigender Temperatur durch die Quecksilbersperrung der Gaszuflufs gehemmt und bei sinkender wieder verstärkt.

R. Bunsen[1]) beschrieb ein *Dampfcalorimeter*, mit dessen Construction Er sich bereits längere Zeit vor der Veröffentlichung Joly's[2]) über den gleichen Gegenstand beschäftigt hatte. Der Körper, dessen *specifische Wärme* gemessen werden soll, wird, mittelst eines feinen Platindrahtes an einem Wagebalken hängend, in gesättigten Wasserdampf gebracht und die auf ihm niedergeschlagene, seiner Wärmecapacität proportionale Menge Wasser durch Wägung im Dampfe bestimmt. Der Wasserdampf wird in einem Kessel erzeugt, in einem mit Siebeinsätzen versehenen Dom gesammelt und aus letzterem durch einen kräftig wirkenden geheizten Schornstein abgesogen. Für den durch die strömende Bewegung des Dampfes erzeugten Auftrieb ist eine kleine Correction anzubringen, für welche eine Tabelle beigegeben wurde. Die Uebereinstimmung der Versuchsresultate ist vorzüglich; so wurde für die specifische Wärme des *Platins* gefunden:

Anfangstemperatur:	0°	10,8°	11,4°	88,8° [3])	7,4°
Specifische Wärme:	0,03234	0,03282	0,03265	0,03269	0,03253

Die specifische Wärme des *Glases* ergab sich zu 0,1997 und 0,1983, die des *Wassers* zu 0,9994 und 0,9990.

Von W. J. Barret[4]) wurde eine neue Form des *Calorimeters* angegeben. Dasselbe besteht aus einem horizontal liegenden Quecksilberthermometer, dessen Gefäfs eine Höhlung zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit besitzt. Die Thermometerröhre dient zugleich als Wagebalken, indem sie mit einer Schneide und einer Wageschale versehen ist. Die Versuchsflüssigkeit fliefst aus einem Cylinder zu, der unten durch die eingeschliffene Kugel eines Thermometers verschliefsbar ist. Ist dann S die *specifische Wärme* der zu untersuchenden Flüssig-

---

[1]) Ann. Phys. 31, 1. — [2]) JB. f. 1886, 183. — [3]) Druckfehler für 8,8°? — [4]) Ann. Phys. Beibl. 11, 30 (Ausz. a. Scientif. Proc. of the Roy. Dublin. Soc. 5, 13).

keit, W' ihr Gewicht, T' ihre Temperatur beim Einfliefsen in das Calorimetergefäfs, K die Wärmecapacität des Instruments, t die ursprüngliche, ϑ die Endtemperatur des Calorimeters, so berechnet sich: $S = (\vartheta - t)/(T - \vartheta).K/W$.

Um den störenden Einflufs zu verringern, den unreines Eis auf Bunsen's *Eiscalorimeter* ausübt, wenn es zur Umhüllung desselben verwendet wird, umgiebt C. V. Boys [1]) das Calorimeter mit einem gläsernen Schutzmantel, so dafs zwischen Eis und Calorimeter eine schlecht leitende Luftschicht sich befindet. Durch diese Anordnung soll eine sehr viel gröfsere Constanz der Einstellung erreicht werden, als nach dem gewöhnlichen Verfahren. Einige Details der Ausführung mögen im Original nachgesehen werden.

C. Chree [2]) lieferte eine vergleichende Uebersicht über die bis jetzt in Bezug auf die *Wärmeleitung* von *Flüssigkeiten* angestellten Untersuchungen, indem Er in chronologischer Reihenfolge die Arbeiten von Depretz [3]), Bottomley [4]), Guthrie [5]), Lundqvist [6]), Winkelmann [7]), Beetz [8]), Weber [9]), Lorberg [10]), Christiansen [11]) und Graetz [12]) nach ihren wesentlichen Resultaten zusammenstellte.

M. Bellati und S. Lussana [13]) constatirten für das *Wärmeleitungsvermögen* des *Selens* unter dem Einflusse des Lichtes eine ähnliche Veränderlichkeit, wie sie sich für die elektrische Leitfähigkeit [14]) desselben ergeben hatte. Sie bedeckten kreisförmige Blättchen von krystallinischem Selen mit einer dünnen Schicht von Jodquecksilber-Kupfer, $HgJ_2 . CuJ_2$, und brachten seine Mitte mit der Knickstelle eines V-förmigen, durch einen galvanischen Strom erhitzten Platindrahtes in Berührung. Aus der Figur, welche das bei gewöhnlicher Temperatur rothe, oberhalb 70° braune Doppeljodid anzeigte, wurde auf die Ausbreitung der Wärme geschlossen. Unter dem Einflusse des Sonnenlichtes, wobei auf Ausschlufs der Wärmestrahlen Bedacht genommen war,

---

[1]) Phil. Mag. [5] 24, 214. — [2]) Daselbst 24, 1. — [3]) Compt. rend. 1838. — [4]) JB. f. 1879, 97. — [5]) JB. f. 1868, 55. — [6]) JB. f. 1874, 76. — [7]) JB. f. 1880, 98. — [8]) JB. f. 1879, 97. — [9]) JB. f. 1880, 97; f. 1879, 99; f. 1885, 121. — [10]) JB. f. 1881, 1098. — [11]) JB. f. 1883, 117. — [12]) JB. f. 1883, 115. — [13]) Gazz. chim. ital. 17, 391. — [14]) JB. f. 1873, 130.

zeigte das Selen eine Zunahme seiner Wärmeleitfähigkeit, so dafs dieselbe zur normalen sich wie 1,08 bis 1,25 zu 1 verhielt. Auch das Licht einer Gasflamme zeigte eine ähnliche, wenn auch schwächere Einwirkung.

A. Righi[1]) veröffentlichte vorläufige Notizen über die *thermische Leitfähigkeit des Wismuths im magnetischen Felde*, im Anschlufs an eine Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit unter gleichen Bedingungen. Es wurde ermittelt, dafs in einem Felde von ca. 4570 Einheiten (cm. g. s.) die Beziehung zwischen der Wärmeleitfähigkeit k' des der Einwirkung des Magnetismus unterworfenen Wismuthes zur gewöhnlichen k ausgedrückt ist durch $\frac{k'}{k} = 0{,}878$. Die Einzelheiten der Versuche sollen später veröffentlicht werden.

Derselbe[2]) fand ferner, dafs in einer rechtwinkligen *Wismuth*platte, die mit ihrer Fläche normal zu den Linien der Kraftwirkung zwischen die Pole eines Elektromagneten gebracht wurde, während die obere und untere Seite auf verschiedenen constanten Temperaturen erhalten wurden, die *isothermischen Linien des Wismuths* eine Drehung erleiden entgegengesetzt der Richtung des magnetisirenden Stromes. Details der Arbeit sollen gleichfalls später gegeben werden.

C. Chree[3]) beschrieb Versuche über die *Wärmeleitung in Flüssigkeiten*. Letztere befanden sich in einem hölzernen Gefäfs und wurden erwärmt durch heifses Wasser, welches in einem die Oberfläche der Flüssigkeiten berührenden Metallgefäfs lagerte. Aus den Aenderungen des elektrischen Leitungswiderstandes eines dünnen Platindrahtes, der in bestimmter Tiefe durch die Flüssigkeit ging, wurde die Aenderung seiner Temperatur berechnet. Folgende Tabelle enthält die Resultate; die Einheiten sind Centimeter und Secunde. Bei den die unter I angeführten Zahlen ergebenden Versuchen wurde das Wasser nach einer gewissen Zeit aus dem Metallgefäfs abgehebert, bei denen unter II verblieb es darin.

---

[1]) Gazz. chim. ital. 17, 358. — [2]) Ebendas. 17, 359. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 43, 30; im Ausz. 42, 300.

	I	II
Wasser	0,0747	0,0815
Verdünnte Schwefelsäure, $d = 1{,}054$	0,0759	
" " $= 1{,}10$	0,0767	
" " $= 1{,}14$	0,0765	
" " $= 1{,}18$	0,0778	
Methylalkohol	0,0354	0,0346
Schwefelkohlenstoff	0,0322	—
Paraffinöl	0,0264	0,0273
Terpentinöl	—	0,0189

A. Berget[1]) bestimmte die *Wärmeleitfähigkeit des Quecksilbers* in absolutem Maſse. Das zu untersuchende Quecksilber befand sich in einer Röhre, welche von einem gleichfalls mit Quecksilber gefüllten und gegen äuſsere Wärmeeinflüsse geschützten Cylindermantel umgeben war. Die untere Fläche des Quecksilbers wurde auf 0°, die obere auf 100° gebracht. Thermoelektrische Messungen zeigten, daſs in dem inneren Rohre überall die Isothermen Ebenen darstellten. Die Messung der in bestimmter Zeit einen Querschnitt des inneren Rohres passirenden Wärmemenge geschah mittelst des Bunsen'schen Eiskalorimeters; aus der gefundenen Wärmemenge Q, welche während der Zeit t durch einen Querschnitt A einer Quecksilbersäule von der Länge l hindurchgeht, berechnet sich die Leitfähigkeit k zwischen θ^0 und θt^0 zu $k = \frac{At}{Ql}(\Theta - \Theta')$. Im Mittel wurde k zu 0,02015 gefunden.

Bottomley[2]) gab Bericht über Versuche zur Bestimmung der *Wärmestrahlung im absoluten Maſse*[3]). Der strahlende Körper war ein dünner Draht, welcher durch einen elektrischen Strom erhitzt wurde; die demselben so zugeführte und durch Strahlung verloren gehende Energie lieſs sich im absoluten Werthe bestimmen, und zwar entweder durch Messung der Stromstärke und Bestimmung der Differenz der Potentiale zwischen bestimmten Punkten des Strahlungsdrahtes, oder durch Messung des Stromes und Bestimmung des Widerstandes mittelst der Wheatstone'schen Brücke. Der Draht war bei Ausführung der Versuche in

[1]) Compt. rend. 105, 224. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 42, 357. — [3]) Vgl. JB. f. 1885, 126.

ein innen geschwärztes Rohr eingeschlossen, welches auf constanter Temperatur erhalten wurde; zur Bestimmung des Fehlers, der durch den Einfluſs der Wärmeleitung der den Draht umgebenden Luft veranlaſst wurde, stellte Er die Versuche bei wechselnder Verdünnung der Luft an. Die Resultate der Untersuchungen, welche weiter fortgesetzt werden sollen, sind in Tabellen wiedergegeben; das Gesetz von Stefan [1]) fand sich nicht bestätigt. Für einen blanken Platindraht wurde die Strahlung gefunden: bei 408° zu 378,8 $\times$ 10^{-4} cal. per Secunde und Quadratcentimeter, bei 505° zu 726,1 $\times$ 10^{-4} cal., wobei die Temperatur der Umhüllung ca. 15° betrug.

B. Lachowicz [2]) stellte Untersuchungen an über die Absorption der *strahlenden Wärme* durch *Flüssigkeiten*. Die über den gleichen Gegenstand früher ausgeführten Arbeiten von Tyndall [3]), später von Schultz-Sellack [4]) und Aymonnet [5]) geben nicht die wahren Werthe des Absorptionsvermögens, da die ebengenannten Forscher die an den inneren Wänden des Untersuchungsgefäſses und an der Flüssigkeit selbst stattfindende Reflexion der Wärmestrahlen nicht berücksichtigt haben. Lachowicz eliminirt den Einfluſs derselben dadurch, daſs Er das Absorptionsvermögen verschieden dicker Schichten derselben Flüssigkeit in Gefäſsen von gleichem Absorptions- und Reflexionsvermögen untersucht und die erhaltenen Werthe vergleicht. Als Wärmequelle diente eine Gasflamme; die Messung der durchgehenden Wärme geschah auf thermoelektrischem Wege, indem durch geeignete Schirmvorrichtungen groſse Sorgfalt auf Ausschluſs störender Nebenwirkungen verwendet wurde. Die erhaltenen Resultate finden sich in Tabellen niedergelegt; die frühere Beobachtung von Schultz-Sellack [6]) über die *Diathermansie* der *Chlor-*, *Brom-* und *Jodverbindungen* der *Elemente* konnte nicht bestätigt werden. Bei gefärbten Salzen ändert die rothe Farbe das Absorptionsvermögen der Lösung nur wenig, die grüne und blaue verstärken es erheblich. *Organische* Flüssigkeiten, mit

---

[1]) JB. f. 1879, 104. — [2]) Ber. 1887, 735. — [3]) JB. f. 1864, 24. — [4]) JB. f. 1869, 136. — [5]) JB. f. 1876, 80. — [6]) JB. f. 1869, 136.

Ausnahme der Alkohole, haben im Allgemeinen ein geringeres Absorptionsvermögen als Wasser.

Ueber eine Arbeit von Godard[1]), die *Diffusion der Wärme* betreffend, ist schon früher[2]) berichtet worden.

Derselbe[3]) stellt einige Speculationen an betreffs der *specifischen Wärme des Lichtäthers*, die lediglich physikalisches Interesse haben.

F. Fitzgerald[4]) gab eine theoretische Ableitung der *specifischen Wärmen* von Substanzen, bei denen innerhalb weiter Grenzen im flüssigen und gasförmigen Zustande zwischen dem Drucke p, der Temperatur T und dem specifischen Volumen v die von Ramsay und Young[5]) aufgestellte Beziehung gilt: $p = aT + b$, wobei a und b nur Functionen von v sind. Es wurde gezeigt, dafs alsdann c, die specifische Wärme bei constantem Volumen, lediglich eine Function der Temperatur ist, und dafs die innere Energie und Entropie als Summe zweier Functionen ausgedrückt werden kann, von denen die eine nur von der Temperatur, die andere nur vom Volumen abhängig ist. Ist dann die specifische Wärme bei constantem Drucke gleich C, und bezeichnet man da/dv mit a', db/dv mit b', so gilt: $C - c = - Ta'^2/(Ta' + b)$. Erhalten a und b die Formen $a = R/(v - v_0)$, $b = \mu/v^n$, so geht diese Gleichung über in

$$C - c = \frac{TR^2}{TR + n\mu(v - v_0)^2 v^{-n-1}}.$$

C und c würden sich getrennt bestimmen lassen, wenn es z. B. möglich wäre, die Geschwindigkeit des Schalles in den zu untersuchenden Substanzen bei verschiedenen Zuständen zu ermitteln.

R. Threlfall[6]) hält es nach den Versuchen von Berthelot und Ogier[7]) über die specifische Wärme der Dämpfe von Essigsäure und Stickstofftetroxyd für möglich, dafs die von Regnault[8]) für die *specifische Wärme von Stickoxyd und Kohlensäure* bei

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 10, 354. — [2]) JB. f. 1885, 126. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 11, 141 (Ausz. a. Proc. Dublin Roy. Soc. [2] 4, 477). — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 42, 50. — [5]) Dieser JB. S. 196. — [6]) Phil. Mag. [5] 23, 223. — [7]) JB. f. 1882, 113. — [8]) JB. f. 1853, 79.

steigender Temperatur beobachtete Zunahme durch die Annahme zu erklären sei, daſs bei niederer Temperatur in diesen Gasen eine kleine Anzahl complexer Moleküle existire, die bei steigender Temperatur zu Molekülen von gewöhnlicher Gröſse, NO und CO_2, zerfallen; die Vermehrung der specifischen Wärme würde dann der zur Dissociation der Moleküle aufgewandten Arbeit entsprechen.

Duhem [1]) leitete für die *specifische Wärme von Salzlösungen* einen mathematischen Ausdruck ab. Für Salze, welche dem Gesetze v. Babo's [2]) folgen, ist hiernach die specifische Wärme der Lösung gleich derjenigen, wie sie sich nach der Mischungsregel ergiebt, wenn man voraussetzt, daſs die gemischten Körper auch im Gemisch ihre eigenthümlichen specifischen Wärmen beibehalten. — Weiter wird die Kirchhoff'sche Formel für die calorische Capacität eines complexen Systems, das aus einem festen Salze und einer gesättigten Lösung gebildet ist, durch einen anderen Ausdruck ersetzt.

F. Lucas [3]) zeigte im Anschluſs an Seine [4]) früheren Untersuchungen, daſs, wenn die nach den Gesetzen der Physik berechneten *specifischen Wärmen vollkommener Gase* bei constantem Druck mit den Ergebnissen der Thermodynamik identisch sein sollen, der Quotient aus dem Volumen bei t^0 und dem bei 0^0 eine lineare Function von der Formel $1 + \alpha t$ sein muſs und daſs nur unter dieser Bedingung die specifische Wärme unabhängig von der Temperatur ist.

M. Langlois [5]) stellte einige schwer verständliche Speculationen an betreffs der *specifischen Wärme von Flüssigkeiten*, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei.

W. Müller [6]) veröffentlichte eine umfangreiche Arbeit über die Abhängigkeit der *specifischen Wärmen* der *Gase* vom *Molekulargewicht* und der Anzahl der *Atome* im *Molekül*. Sind C und c die specifischen Wärmen eines vollkommenen Gases bei con-

---

1) Compt. rend. **104**, 780. — 2) JB. f. 1857, 10. — 3) Compt. rend. **104**, 49. — 4) Compt. rend. **103**, 1181 und 1251. (In den JB. f. 1886 nicht übergegangen.) — 5) Compt. rend. **104**, 420. — 6) Ber. 1887, 1402.

stantem Druck und bei constantem Volum, p der Druck, v das Volum, T die absolute Temperatur, E das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit, so besteht nach Clausius[1]) die Relation: $C - c = 1/E \,.\, pv/T$. Da nun nach dem Avogadro'schen Gesetz pv/T proportional ist dem Molekulargewicht m, so gilt auch: $m(C - c) = f$, wenn f eine Constante ist. Für die Berechnung von f sind mehrere Methoden anwendbar. So hängt nach der kinetischen Gastheorie die innere Energie für vollkommene Gase nur von der Temperatur ab und wird durch cT ausgedrückt, wodurch sich f direct berechnen läfst. — Setzt man in der obigen Clausius'schen Gleichung $p = 760$ mm, $t = 0$, $T = \frac{1}{\alpha}$ (α gleich dem Ausdehnungscoëfficienten der Gase), so folgt: $E(C - c) = \alpha \,.\, pv$; durch Combination mit $m(C - c) = f$ folgt daraus: $f = mv \,.\, 0{,}003665 \,.\, 760/424$, oder, da nach Avogadro $mv = 28{,}8$, $f = 1{,}9966$. Müller giebt dann Tabellen für eine Reihe von Gasen und Dämpfen, worin C nach Regnault, $C/c = \gamma$ nach Masson und Cazin angegeben wird, und vergleicht diese Werthe mit den Berechnungen $c = C - f/m$ und $c = f/m \,.\, 1/\gamma - 1$, endlich auch das experimentell bestimmte γ mit $\gamma = 1/(1 - f/mC) = 1 + f/(mC - f)$. Die Uebereinstimmung ist besonders für vollkommene Gase vorzüglich. — Weiter combinirt Er Sein Gesetz mit dem von Dulong und Petit. Für einfache Gase wird hiernach $cm = k$, wenn $k = 2{,}4166$ ist. Wenn nun in den aus n Atomen zusammengesetzten Molekülen eines Gases die Atome ihre specifische Wärme beibehalten, so ist $cm = nk$; aus $m(C - c) = f$ wird dann $Cm = nk + f$. Es werden nun ferner Tabellen mit der hiernach berechneten und der beobachteten *Atomwärme* gegeben; die Uebereinstimmung beider ist gut, jedoch liefern *Ammoniak*, *Methan* und *Aethylen* niedrigere, *Schwefelkohlenstoff*, *Chlor*, *Chloroform* und *Quecksilber* höhere Werthe als die Berechnung. Diese Abweichungen schreibt Müller theils der Veränderlichkeit von C/c mit der Temperatur, theils dem unvollkommenen Gaszustande der genannten Körper zu. Weitere

[1]) JB. f. 1850, 37 u. 48.

Tabellen zeigen die Gültigkeit der Relationen $C = (nk + f)/m$ und $\gamma = 1 + f/mc$.

R. Schiff[1]) lieferte weiteres umfangreiches Beobachtungsmaterial zur Bestätigung des von Ihm früher[2]) aufgestellten Gesetzes, dafs der Gang der *specifischen Wärmen* in jeder *homologen Reihe* oder in jeder Gruppe analoger Substanzen ausgedrückt werden kann durch eine einzige gerade Linie oder durch wenige paralelle Gerade. Für die wahre specifische Wärme K_t lassen sich auf Grund Seiner neuen Bestimmungen folgende Gleichungen aufstellen:

Substanz				
Monochloressigsäure-Methyläther . . .	K_t	=	0,3747	+ 0,00038 t
Monochloressigsäure-Aethyläther . . .	„	=	0,3900	„
Monochloressigsäure-Propyläther . . .	„	=	0,4067	„
Monochloressigsäure-Allyläther	„	=	0,3888	„
Dichloressigsäure-Methyläther	„	=	0,3032	+ 0,00038 t
Dichloressigsäure-Aethyläther	„	=	0,3215	„
Dichloressigsäure-Propyläther	„	=	0,3335	„
Dichloressigsäure-Allyläther	„	=	0,3244	„
Trichloressigsäure-Methyläther	„	=	0,2592	„
Trichloressigsäure-Aethyläther	„	=	0,2778	„
Trichloressigsäure-Propyläther	„	=	0,2892	„
Trichloressigsäure-Allyläther	„	=	0,2806	„
Essigsäure-Allyläther . . . . } Isobuttersäure-Allyläther . . . . }	„	=	0,4305	+ 0,00088 t
Propionsäure-Allyläther . . . . } Buttersäure-Allyläther . . . . } Valeriansäure-Allyläther . . . . }	„	=	0,4830	„
Benzoësäure-Allyläther	„	=	0,3732	+ 0,00075 t
Oxalsäure-Aethyläther . . . . } Oxalsäure-Propyläther . . . . } Malonsäure-Aethyläther . . . . } Malonsäure-Propyläther . . . . }	„	=	0,4199	+ 0,00066 t
Oxalsäure-Allyläther	„	=	0,4122	+ 0,00066 t
Oxalsäure-Isobutyläther	„	=	0,4274	„
Oxalsäure-Isoamyläther	„	=	0,4354	„

---

[1]) Gazz. chim. ital. 17, 302; Zeitschr. phys. Chem. 1, 376. — [2]) JB. f. 1886, 191.

Bernsteinsäure-Aethyläther	K_t = 0,4391 + 0,00066 t	
Bernsteinsäure-Propyläther		
Bernsteinsäure-Allyläther	„ = 0,4323	„
Bernsteinsäure-Isobutyläther	„ = 0,4421	„
Bernsteinsäure-Isoamyläther	„ = 0,4493	„
Anilin	„ = 0,4706 + 0,00070 t	
o-Toluidin		
Dimethylanilin	„ = 0,4018 + 0,00092 t	
Diäthylanilin	„ = 0,4343	„
Monochlorbenzol	„ = 0,2988 + 0,00074 t	
Monochlortoluol	„ = 0,3160	„
Benzylchlorid	„ = 0,3225	„

C. Cantoni[1]) vermuthete die Möglichkeit einer Erweiterung des Gesetzes über die *specifische Wärme nicht zersetzter Körper.* Bezeichnet man als *Verflüssigungswärme* einer Substanz diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Gewichtseinheit derselben vom absoluten Nullpunkte auf die Schmelztemperatur zu erwärmen, einschliefslich der Schmelzwärme; als *Evaporationswärme* die zur völligen Verdampfung, vom Schmelzpunkt an gerechnet, erforderliche Wärmemenge; endlich als *totale Elasticitätswärme* die Summe beider — so läfst sich wahrscheinlich das Dulong-Petit'sche Gesetz zu folgendem Ausdrucke erweitern: die totale Elasticitätswärme der Gewichtseinheit einer nicht zersetzten Substanz ist umgekehrt proportional der respectiven Molekularmasse, d. h. derjenigen Gewichtsmenge, welche durch Zuführung oder Entziehung gleicher Wärmemengen gleiche Temperaturänderungen erleidet. Ist also c_s die mittlere Wärmemenge der festen Substanz vom absoluten Nullpunkte bis zur Schmelztemperatur T_1, λ_1 die zur Verflüssigung nöthige Wärme, c_1 die mittlere Wärmemenge von T_1 bis zur Siedetemperatur T_v und λ_v die Verdampfungswärme, so gelten die Relationen: $c_s T_1 + \lambda_1 = C_1$; $c_1 (T_v - T_1) + \lambda_v = C_v$, $C_1 + C_v = C_e$, wenn C_1, C_v und C_e die totale Verflüssigungs-, Verdampfungs- und Elasticitätswärme bedeuten. Das erweiterte Gesetz von Dulong und Petit würde dann ausgedrückt sein durch $C_e m = const.$,

[1]) Accad. dei Lincei Rend. 1886, II, 3 u. 43; Ber. (Ausz.) 1887, 90.

wenn m die (dem Verbindungsgewichte jedes Körpers proportionale) molekulare Masse bedeutet. Dieses Gesetz ist durch Beobachtungen an Wasser, Schwefel, Jod, Quecksilber, Brom und Phosphor bisher verificirt worden. Die sich ergebenden Differenzen werden der unvermeidlichen Ungenauigkeit der experimentellen Daten, ausserdem auch einem Rest von anziehenden Kräften zwischen den Molekülen der Dämpfe zugeschrieben. — Im Zusammenhang mit diesem Gesetz steht die Beobachtung, dafs zur Erzeugung gleicher Dampfvolumina aus verschiedenen bereits bis zum Siedepunkte erhitzten Flüssigkeiten annähernd gleiche Wärmemengen erforderlich sind, wie folgende Zahlen zeigen, welche die zur Erzeugung von 1 cm Dampf nöthigen Calorien bedeuten (nach Regnault und Person):

Aethyläther	266,0	Quecksilber	305,2
Chloroform	271,0	Wasser	315,6
Schwefeldioxyd	278,3	Essigäther	327,0
Methylalkohol	293,4	Amylalkohol	333,0
Terpentinöl	300,1	Aethylalkohol	333,4

Auch zwischen C_m, der *Disgregationswärme* der flüssigen Moleküle zur Ueberwindung ihrer inneren Anziehung und C_e, der Expansionswärme der so getrennten Moleküle gegen den äufseren Druck existirt eine einfache Beziehung, wie folgende Tabelle zeigt:

	C_v	C_e	C_m	$C_m : C_e$
Quecksilber	988,7	79,06	909,6	11,5
Wasser	514,1	39,73	474,4	11,9
Methylalkohol	200,5	16,65	183,8	11,0
Aethylalkohol	156,5	11,45	145,0	12,7
Schwefeldioxyd	138,0	12,10	125,9	10,4
Amylalkohol	88,9	6,51	82,4	12,7
Chloroform	86,2	7,76	78,4	10,0
Essigäther	86,6	6,44	80,2	12,4
Aethyläther	63,7	5,84	57,9	9,9
Terpentinöl	58,8	4,76	54,1	11,4

Die *Expansionswärme* der gebildeten Gasmoleküle gestattet mithin, die kinetische Energie zu messen, welche den Molekülen eines tropfbarflüssigen Körpers zugeführt werden mufs, um sie zu vergasen. Die angeführten Gesetzmäfsigkeiten würden sich jedenfalls mit noch weit höherer Genauigkeit bewahrheiten, wenn

es möglich wäre, die Bestimmung der totalen Elasticitätswärmen der Flüssigkeiten unter solchen Bedingungen auszuführen, unter welchen die inneren Anziehungskräfte aufgehoben sind, wie beispielsweise bei den kritischen Temperaturen der betreffenden Flüssigkeiten. Die angeführten Beziehungen bekräftigen übrigens die Anschauung, dafs die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper von den verschiedenen Massen ihrer *Moleküle* und den verschiedenen Formen der Anordnung derselben abhängig sind, so dafs das chemische *Molekül* in physikalischer Beziehung als eine Gruppe physischer Punkte einer einheitlichen Materie betrachtet werden kann.

H. Le Chatelier[1]) vermuthet, dafs die *Molekularwärmen* der *gasförmigen Körper* sich nach dem absoluten Nullpunkte zu einem gemeinsamen Grenzwerthe nähern, so dafs die specifische Molekularwärme C bei konstantem Drucke ausgedrückt werden kann durch die Beziehung: $C = 6{,}8 + \alpha(273 + t)$, wobei α einen Coëfficienten bedeutet, dessen Gröfse mit der des Gasmoleküls variirt. Vergleiche der nach dieser Formel berechneten specifischen Wärmen mit den experimentellen Bestimmungen von Wiedemann[2]) zeigen genügende Uebereinstimmung; leider erstrecken sich die Beobachtungen nur auf geringe Temperaturintervalle, so dafs sich nicht entscheiden läfst, ob das Gesetz ein strenges oder nur angenähertes ist. Aus Seinen Beobachtungen über die Verbrennungen von Gasgemischen hatte Le Chatelier[3]) für die *specifische Wärme* der *Kohlensäure* zwischen 20° und 2000° den Werth 15,7 ± 0,7 abgeleitet, die Rechnung liefert 16,3; für *Wasser*dampf dagegen bei 3300° ergab der Versuch 18,5, während die Rechnung 15 verlangt; die Abweichung dürfte wohl auf theilweise Dissociation des Wasserdampfes zurückzuführen sein.

Gerhard Krüfs und L. F. Nilson[4]) versuchten, durch Einwirkung von Natrium auf die äquivalente Menge von *Niobfluor-*

[1]) Bull. soc. chim. [2] 48, 122; Compt. rend. 104, 1780; übersetzt in Zeitschr. phys. Chem. 1, 456. — [2]) JB. f. 1876, 66; f. 1874, 67. — [3]) Vgl. JB. f. 1881, 1069. — [4]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 391.

kalium reines Niob darzustellen, erhielten jedoch ein Product von der Zusammensetzung: HNb : 77,50 Proc., Nb_2O_5 : 21,53 Proc., Fe_2O_3 : 0,97 Proc. Die *specifische Wärme* und die *Molekularwärme* dieses (unreinen) *Niobwasserstoffs* und der *Niobsäure* wurde von Ihnen im Eiscalorimeter mit folgenden Resultaten bestimmt:

Temperaturgrenze	Niobsäure, Nb_2O_5		Niobwasserstoff	
	Spec. Wärme	Mol.-Wärme	Spec. Wärme	Mol.-Wärme
100 — 0°	0,1184	31,7	0,0977	9,3
210,5— 0	0,1184	31,7	0,0925	8,8
301,5— 0	0,1243	33,3	0,0871	8,3
440 — 0	0,1349	30,1	0,0834	7,9

L. F. Nilson und O. Pettersson[1]) bestimmten die *specifischen Wärmen* des *Germaniums* und des *Titans*, sowie diejenigen der *Oxyde* dieser Elemente an sehr reinen Präparaten mit Hilfe des Eiscalorimeters. Sie fanden im Mittel:

Temperaturgrenzen	Spec. Wärme		Atomwärme		Spec. Wärme		Mol.-Wärme	
	Ge	Ti	Ge	Ti	GeO_2	TiO_2	GeO_2	TiO_2
100 — 0°	0,0737	0,1125	5,33	5,40	0,1291	0,1785	13,50	14,25
211 — 0	0,0773	0,1288	5,59	6,18	—	0,1791	—	14,29
301,5— 0	0,0768	0,1485	5,65	7,13	—	0,1843	—	14,70
440 — 0	0,0757	0,1620	5,47	7,77	—	0,1919	—	15,30

Die *Atomwärme* des Germaniums liegt also eine Einheit unter der normalen und ändert sich merkwürdiger Weise bei steigender Temperatur nicht der allgemeinen Regel entsprechend, während die bei niedriger Temperatur gleichfalls unternormale Atomwärme des Titans mit steigender Temperatur den normalen Werth erreicht und schliefslich weit übersteigt. Die specifischen und Atomwärmen der Dioxyde dagegen reihen sich gut den bei

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 27.

anderen Dioxyden gefundenen Werthen ein. — Die genannten Forscher geben ferner in der vorliegenden Arbeit Bestimmungen der *Dampftension* des *Germaniumtetrachlorids;* der Siedepunkt des letzteren wurde zu 86°, seine kritische Temperatur zu 276,9 gefunden.

P. Cardani und F. Thomasini[1]) untersuchten die *specifische Wärme des überschmolzenen Wassers* mittelst folgenden *Apparates:* das völlig luftfreie Wasser befand sich im oberen Theile des einen geschlossenen Schenkels eines U-förmig gebogenen Glasrohres, dessen anderer dünnerer Schenkel in eine abwärts gebogene Capillare endigte. Der nicht von Wasser eingenommene innere Raum war vollständig mit Quecksilber gefüllt. Zunächst ward der Apparat in einem Luftbade auf 0° abgekühlt, dann in ein kälteres Luftbad gebracht und wurde nach einiger Zeit, nachdem das Wasser sich, ohne zu gefrieren, abgekühlt hatte, aus der Menge des ausgeflossenen Quecksilbers unter Berücksichtigung der Volumenänderung des Glases und Quecksilbers die Temperatur des eingeschlossenen Quecksilbers bestimmt. Hierauf wurde das theilweise Erstarren des überschmolzenen Wassers durch eine Erschütterung eingeleitet, wobei die Temperatur auf 0° stieg, und der Apparat in das Luftbad von 0° zurückgebracht. Aus der Differenz des Quecksilberinhaltes beim ersten und zweiten Verweilen im Bade von 0° ergab sich dann die zur Erwärmung des überschmolzenen Wassers auf 0° nöthige Wärmemenge. Nach dieser Methode wurde für die specifische Wärme des überschmolzenen Wassers gefunden:

zwischen	— 6,52 u. 0°	— 8,09 u. 0°	— 9,47 u. 0°	— 10,67 u. 0°
	0,953	0,961	0,962	0,985.

Ch. Fabre[2]) bestimmte die *specifische Wärme des Tellurs* an sehr sorgfältig gereinigten Präparaten. Tellur, mit schwefliger Säure gefällt und im Stickstoff getrocknet, ergab den Werth 0,05252; halb krystallinisches, in einem Strome von schwefliger

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 11, 814 (Ausz. aus N. Cim. [3] 21, 185). — [2]) Compt. rend. 105, 1249.

Säure verflüchtigtes Product zeigte 0,05182, im Stickstoff destillirtes, geschmolzenes und langsam erkaltetes Tellur von krystallinischer Structur ergab 0,048315. Die verschiedenen Modificationen haben also annähernd dieselbe specifische Wärme (für Temperaturen in der Nähe von 100°).

A. Battelli[1]) hat die *specifische Wärme* einiger Substanzen im festen und flüssigen Zustande, sowie die *Schmelzwärmen* bestimmt. Folgende Tabelle enthält die wesentlichen Zahlenresultate, und zwar bedeutet ϑ das Intervall, innerhalb deren die specifische Wärme c bestimmt wurde, T den Schmelzpunkt, γ die latente Schmelzwärme. Nach der Strahlungsmethode ergab sich:

Paraffin $T = 52{,}40^0$		Spermaceti $T = 43{,}90^0$		Naphtalin $T = 79{,}2^0$		Nitronaphtalin $T = 56{,}00^0$	
ϑ	c	ϑ	c	ϑ	c	ϑ	c
fest		fest		fest		fest	
10—15°	0.562	10—15°	0,438	10—20°	0,314	10—15°	0,264
15—20	0,571	15—20	0,451	20—30	0,320	15—20	0,271
20—25	0,582	20—25	0,463	30—40	0,318	20—25	0,261
25—30	0,589	25—30	0,486	40—50	0,326	25—30	0,270
30—35	0,597	30—34,6	0,523	50—60	0,327	30—35	0,280
35—40	0,622			60—70	0,334	35—40	0,279
						40—45	0,274
flüssig		flüssig		flüssig		flüssig	
52,4—55	0,700	45—50	0,590	80—85	0,396	56—60	0,360
55 —60	0,704	50—55	0,608	85—90	0,406	60—65	0,381
60 —63	0,712	55—60	0,596	90—95	0,409	65—68	0,379
		60—65	0,609				
$\gamma = 35{,}10$		$\gamma = 36{,}98$		$\gamma = 35{,}50$		$\gamma = 25{,}32$	

[1]) Ann. Phys. Beibl. **11**, 233 (Ausz. a. Atti del R. Ist. Ven. [3] 3, 35).

p-Toluidin $T = 38{,}90$		Diphenylamin $T = 51{,}00$		Naphtylamin $T = 43{,}40$	
ϑ	c	ϑ	c	ϑ	c
fest		fest		fest	
10—15°	0,371	15—20°	0,328	10—15°	0,318
15—20	0,372	20—25	0,334	15—20	0,320
20—25	0,390	25—30	0,351	20—25	0,334
25—30	0,410	30—35	0,360	25—30	0,350
		35—40	0,388	30—33	0,379
		40—44	0,416		
flüssig		flüssig		flüssig	
40—45	0,598	51—55	0,464	45—50	0,394
45—50	0,610	55—60	0,460	50—55	0,410
50—55	0,608	60—65	0,478	55—60	0,408
55—60	0,638	65—67	0,482	60—65	0,416
$\gamma = 39{,}00$		$\gamma = 21{,}30$		$\gamma = 19{,}70$	

Nach der Mischungsmethode ergab sich zwischen t und $t_1{}^0$:

Paraffin	t	t_1	c	p-Toluidin	t	t_1	c
fest	0°	15°	0,590	fest	0°	15°	0,380
	15	38	0,617		15	30	0,408
flüssig	63	72,40	0,727	flüssig	65,10	76,0	0,610
	63	96,80	0,697		65,10	96,40	0,624
	$\gamma = 35{,}61$				$\gamma = 39{,}68$		
Mononitronaphtalin				**Naphtalin.**			
fest	0	15	0,275	fest	0	15	0,318
	15	38	0,277		15	65	0,329
flüssig	60,11	79,58	0,385	flüssig	85	96,7	0,395
	60,11	96,74	0,379				
	$\gamma = 25{,}55$				$\gamma = 35{,}42$		

Spermacet	t	t_1	c	Naphtylamin	t	t_1	c
fest	0°	15°	0,453	fest	0°	15°	0,322
	15	32	0,546		15	32	0,382
flüssig . . .	64	76,3	0,598	flüssig	64,3	96,90	0,401
	64	97	0,606				
	$\gamma = 36,77$				$\gamma = 19,08$		
				Diphenylamin			
				fest	0	15	0,340
					15	40	0,400
				flüssig . . .	60,1	74,20	0,460
					60,1	96,30	0,462
					$\gamma = 21,07$		

Für die *Aenderungen des Schmelzpunktes mit dem Drucke* wird folgende Tabelle gegeben, in welcher p den angewandten Druck, τ die ihm entsprechende Schmelztemperatur, $v' - v$ den Unterschied der specifischen Volumina im flüssigen und festen Zustande bedeutet:

	p	τ		p	τ
Paraffin $v' - v = 0,125$	1 Atm.	52,4°	p-Toluidin $v - v' = 0,066$	1 Atm.	38,90°
	8 „	52,64		8 „	39,00
	12 „	52,76		12 „	39,04
				15 „	39,08
Spermacet $v' - v = 0,098$	1 „	43,90	Diphenylamin $v' - v = 0,062$	1 „	51,00
	8 „	44,05		8 „	51,18
	12 „	44,12		12 „	51,26
Naphtalin $v' - v = 0,146$	1 „	79,20	Naphtylamin $v' - v = 0,041$	1 „	43,40
	8 „	79,48		8 „	43,505
	12 „	79,605		12 „	43,580
				15 „	43,620
Nitronaphtalin $v' - v = 0,078$	1 „	56,00			
	8 „	56,180			
	12 „	56,300			

D. Mazzotto[1]) bestimmte die *Schmelzwärme* verschiedener *binärer Metalllegirungen* nach der Strahlungsmethode, indem Er

[1]) Ann. Phys. Beibl. 11, 231 (Ausz. a. Mem. del R. Ist. Lomb. 16, 29).

die Abkühlungs- oder Erwärmungsgeschwindigkeit derselben ermittelte, je nachdem sie sich in einer Umgebung von niederer oder höherer Temperatur befanden. Die geschmolzenen Legirungen wurden mit einem Rührer aus Eisendrähten durchgerührt, wodurch zugleich etwa beim Abkühlen stattfindende Ausscheidung von festem Metall erkannt werden konnte. Für die Schmelzwärme des *Zinns* wurde gefunden 13,617, für *Wismuth* 12,393, *Blei* 5,37, *Zink* 28. Die für die Legirungen erhaltenen Resultate, die in Tabellen und Curventafeln wiedergegeben werden, stimmen im Wesentlichen mit denen von Rudberg[1]), E. Wiedemann[2]) u. A. überein. Aufserdem zeigt sich noch, dafs unterhalb des constanten Schmelzpunktes der „chemischen Legirungen“ eine molekulare Umlagerung der festen Legirung stattfindet. Folgende Tabelle giebt einige „chemische *Legirungen*“ mit dem niedrigsten Erstarrungspunkt *E.-P* und Schmelzpunkt *S.-P* und den Temperaturen t der molekularen Umlagerung wieder; ferner ist L die beobachtete, L' die aus den Componenten nach der Mischungsregel berechnete Schmelzwärme, Δ die Differenz beider:

	E.-P	*S.-P*	t	L	L'	Δ
Sn_3Pb	180	182	150°	10,29	10,54	— 0,25
Sn_7Zn	195,5	197,5	150	16,20	14,68	+ 1,52
Sn_4Bi_3	137	140	95	11,06	13,06	— 2,00
Bi_4Pb_3	125	127	—	4,74	9,55	— 4,81.

Die molekularen Umlagerungen finden sowohl beim Erwärmen, wie beim Abkühlen statt. Legirungen, welche eine Componente in gröfserer Menge enthalten, als zur Bildung der chemischen Legirung erforderlich ist, schmelzen bei dem festen Punkte nur theilweise und absorbiren dabei so viel Wärme, als zum Schmelzen einer solchen Menge chemischer Legirung nöthig ist, als sich überhaupt bilden kann. Ausnahmen hiervon bilden Legirungen mit sehr grofsem Ueberschufs an dem einen Metall, indem dann die Schmelzwärme beträchtlich kleiner ist, als sie sich hiernach ergeben würde. Ist die Schmelzwärme der chemi-

[1]) JB. f. 1847 u. 1848, 70. — [2]) JB. f. 1883, 50.

schen Legirung gröfser als die mittlere der Componenten, so erscheint die Schmelzwärme des überschüssigen Metalls gröfser als die normale, und kleiner im entgegengesetzten Fall. — Der feste Schmelzpunkt wird schliefslich mit dem der Kryohydrate [1]) verglichen.

M. Bellati und R. Romanese[2]) haben die *thermischen* Erscheinungen verfolgt, welche die *Structuränderungen* begleiten, denen das *salpetersaure Ammon* bei Aenderung der Temperatur unterworfen ist. Von einer Anzahl Tabellen, welche die Resultate von Versuchen über die *Erwärmungs-* und *Abkühlungsgeschwindigkeit* wiedergeben, sei folgender Auszug mitgetheilt:

Erwärmung.			Abkühlung.		
Temperatur	Zeit (Sec.)	Erwärmungszeit für 0,1°	Temperatur	Zeit (Sec.)	Abkühlungszeit für 0,1°
27,0°	0		39,0°	1	
29,0	40	2,0	35,0	65	1,6
31,0	84	2,2	31,0	169	2,6
33,0	136	2,6	30,5	189	4,0
35,0	209	3,6	30,3	198	4,5
35,6	247	6,3	30,1	213	7,5
35,67	(Maximum)		30,07	(Minimum)	
35,6	290		30,1	229	
35,4	316	13,0	30,2	236	7,0
35,2	343	13,5	30,8	268	5,3
35,0	380	18,5	30,9	277	9,0
34,96	(Minimum)		31,0	291	14,0
35,0	454		31,05	(Maximum)	
35,1	475	21,0	31,0	359	
35,2	487	12,0	30,8	400	20,5
35,6	529	10,5	30,4	442	10,5
36,0	561	8,0	29,9	472	6,0
36,8	612	6,4	29,0	513	4,6
37,6	659	5,9	28,2	555	5,2
38,4	727	8,5	27,5	599	6,3

Bei der Erwärmung des Salzes steigt mithin die Temperatur anfangs regelmäfsig bis 35,67°, fällt aber dann wieder bis auf ein Minimum bei 34,96°, um hierauf abermals zu steigen. Bei der Abkühlung ist der Verlauf ähnlich, doch liegen die charakteristi-

[1]) JB. f. 1884, 133. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 11, 520 (Ausz. a. Atti Ist. Ven. [6] 4, 26).

schen Temperaturen tiefer; dieselben steigen übrigens etwas mit wachsender Erwärmungsgeschwindigkeit, was der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit des Salzes und der dadurch verursachten Ungleichmäfsigkeit der Temperatur zuzuschreiben sein mag. Aehnliche charakteristische Temperaturen ergeben sich aus weiteren Versuchsreihen bei der Erwärmung bei circa 86 und 125°, bei der Abkühlung bei 82,5 und 124°. Dieselben sind Aenderungen der krystallographischen Structur zuzuschreiben. Dilatometrische Messungen zeigten, dafs die erste Transformation bei 35° von einer bedeutenden Volumvergröfserung begleitet wird, ebenso die dritte, während die zweite bei 85° sich mit einer Volumverminderung verbindet. Endlich werden in dem besprochenen Aufsatze noch Messungen von *specifischen* und *Uebergangswärmen* angeführt, die nach der Mischungsmethode angestellt worden sind und gefunden:

Mittlere specifische Wärme zwischen	Uebergangswärme bei
0 und 31° = 0,407	31° = 5,02
31 „ 82,5 = 0,355	82,5 = 5,33
82,5 „ 124 = 0,426	124 = 11,86.

G. Vicentini und D. Omodei [1]) verfolgten die *thermische Ausdehnung flüssiger Legirungen von Blei und Zinn.* Die Ausdehnungscurve der Legirung PbSn besteht aus zwei geraden Theilen, die bei 252° einen stumpfen Winkel bilden, und zwar nimmt oberhalb dieser Temperatur die Dichte langsamer ab, als unterhalb derselben. Dieses Verhalten erklärt sich nach der Hypothese von Wiedemann [2]) durch die Annahme, dafs die Legirung PbSn eine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung enthält, in welcher bis zu 252° festes, überschüssiges Blei suspendirt bleibt, das sich mit steigender Temperatur allmählich auflöst. Dementsprechend tritt bei Abkühlung der geschmolzenen Legirung bei 245,5° plötzlich eine Verminderung der Abkühlungsgeschwindigkeit ein, da das erstarrende überschüssige Blei Wärme abgiebt; dafs dieser Punkt niedriger liegt

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [4] 3, 235, 294. — [2]) JB. f. 1883, 50.

als 252°, läfst sich als Uebersättigungsvorgang erklären. Für die Bildung der flüssigen Legirung aus den flüssigen Componenten ergeben die Versuche eine geringe Contraction.

G. P. Grimaldi[1]) setzte Seine früheren[2]) Arbeiten über die *thermische Ausdehnung von Flüssigkeiten* fort. Für *Pentan* und *Chloroform* fand Er folgende Werthe der wahren Ausdehnungscoëfficienten δ bei der Temperatur t und den Drucken p (in Metern Quecksilber von 0°):

	Pentan			Chloroform			
	δ bei $p =$				δ bei $p =$		
t	12 m	22 m	M	t	1 m	15,5 m	M
0°	0,001538	0,001468	0,000229	0°	0,001217	0,001190	0,000101
20°	0,001659	0,001615	0,000318	20°	0,001296	0,001277	0,000128
40°	0,001881	0,001833	0,000416	40°	0,001405	0,001376	0,000162
60°	0,002180	0,002121	0,000486	60°	0,001544	0,001485	0,000204
80°	0,002554	0,002479	0,000610	80°	—	0,001605	—
100°	0,003005	0,002908	0,000714	100°	—	—	—

M bedeutet den auf 1 m Quecksilber bezogenen Compressibilitätscoëfficienten bei der betreffenden Temperatur; derselbe wurde als vom Drucke unabhängig gefunden. Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs die Ausdehnung dieser Flüssigkeiten bei gleichbleibendem Drucke mit der Temperatur stark wächst, bei gleicher Temperatur mit wachsendem Drucke dagegen abnimmt. — Diese Resultate wurden darauf zur Discussion einiger von Dupré in dessen mechanischer Wärmetheorie und von P. de Heen[3]) in dessen Théorie des liquides aufgestellten Beziehungen benutzt.

Bosanquet[4]) hatte die Beobachtung gemacht, dafs ein dünner hartgezogener *Platindraht*, der die Nadel eines Galvanometers trug, bei *wechselnder Temperatur* der Umgebung *Torsionsänderungen* erfuhr. Diese Erscheinung wurde weiter verfolgt von H. Tomlinson[5]). Derselbe brachte *Metalldrähte*, denen eine permanente Torsion ertheilt worden war, in die Mitte zweier concentrischer Messingcylinder und liefs dann nach Beobachtung der Gleichgewichtslage in den Zwischenraum der Cylinder

---

[1]) Gazz. chim. ital. 17, 18. — [2]) JB. f. 1885, 129; f. 1886, 182. — [3]) JB. f. 1885, 105, 106. — [4]) Phil. Mag. [5] 24, 160. — [5]) Daselbst S. 253.

Wasserdampf einströmen. Durch die so erzielte Temperaturerhöhung von 15° auf 100° erfuhren permanent tordirte Drähte von *Eisen*, *Aluminium* und *Silber* eine Verminderung, *Kupfer* und *Platin* dagegen eine Vermehrung ihrer Torsion, die allerdings nur gering war im Vergleich zur ursprünglichen. Kleine Belastungen verursachten hieran nur geringe Aenderungen, stärkere erhöhten bei Kupfer und Platin die Wirkung, verminderten sie jedoch bei Eisen, so dafs bei 10 kg Belastung durch Temperatursteigerung keine Aenderung mehr eintrat, bei 16 kg Belastung dagegen eine Vermehrung der Torsion stattfand. Auf Grund dieser Beobachtungen schreibt Er daher das von Bosanquet beobachtete Phänomen einer bei hartgezogenen Drähten regelmäfsig vorhandenen permanenten Torsion zu. Tomlinson [1]) fand aufserdem an permanent tordirten Eisendrähten beim Erhitzen zur hellen Rothgluth eine plötzliche sprungweise Vermehrung der Torsion, beim Abkühlen auf gewisse Temperatur eine ebenso plötzliche Verminderung derselben; nach schnellem Abkühlen erwies sich der Draht stärker, bei langsamem schwächer tordirt, als ursprünglich. Diese Erscheinung steht im Zusammenhang mit dem von Gore [2]) beschriebenen Phänomen, dafs zum Glühen erhitzter Eisendraht beim Abkühlen auf gewisse Temperatur eine plötzliche Ausdehnung erfährt; dementsprechend wurde von Barret [3]) beim Erhitzen eine Contraction beobachtet. Die Erscheinung hängt ferner zusammen mit der *Recalescenz des Eisens*, indem das Erglühen gleichzeitig mit der Ausdehnung stattfindet. Die Temperatur, bei welcher die Recalescenz erfolgt, scheint derjenigen nahe zu liegen, bei welcher die Aenderungen der magnetischen Eigenschaften eintreten. Kobalt und Nickel zeigen keine ähnliche Erscheinung. Dieselbe wird von Tomlinson [4]) einer, dem Residuum einer Leydener Flasche ähnlichen „Retention“ von Wärme zugeschrieben und mit plötzlichen Aenderungen der Torsionselasticität und der inneren Reibung in Zusammenhang gebracht.

---

[1]) Phil. Mag. [5] 24, 256. — [2]) JB. f. 1870, 192. — [3]) Phil. Mag. [4] 46, 472; im JB. f. 1873 nicht erwähnt. — [4]) Chem. News 56, 258.

Hierzu machte H. F. Newall[1]) einige Bemerkungen, in denen Er eine spätere ausführliche Behandlung der in das Gebiet der *Recalescenz des Eisens* gehörigen Erscheinungen ankündigte.

R. v. Helmholtz[2]) gab in einer Arbeit über die Aenderungen des *Gefrierpunktes*, berechnet aus den *Dampfspannungen des Eises*, zunächst eine Zusammenstellung einiger Sätze aus der Lehre von der „*freien Energie*“, die Er dann auf die Aenderungen des Gefrierpunktes mit dem Drucke anwendete. Die Arbeit hat mehr physikalisches Interesse. Weiter gab Er dann der von C. M. Guldberg[3]) aufgestellten angenäherten Proportionalität zwischen der Erniedrigung des Dampfdruckes und des Gefrierpunktes durch aufgelöste Stoffe einen strengeren Ausdruck, der indessen vorläufig unrealisirbar bleibt, da für niedrige Temperaturen die Dampfdrucke unbekannt sind.

Zu obiger Abhandlung machte F. Koláček[4]) einige Bemerkungen. Die Frage nach dem Zusammenhange der Dampfspannungen von Eis und Wasser sei von Ihm bereits früher[5]) allgemein gelöst worden. Ferner habe Er Seine Definition des *Gefrierpunktes einer Salzlösung* als derjenigen Temperatur, bei welcher Eis- und Salzlösung gleiche Dampfspannungen haben, nicht nur als vage Vermuthung aufgestellt, wie v. Helmholtz meine, sondern aus allgemeinen Sätzen abgeleitet. Aus thermochemischen Betrachtungen wird dann die Formel für den Gefrierpunkt auf den Fall ausgedehnt, wo die Lösungswärme mit ins Spiel tritt, und gefunden:

$$\left(log\,\frac{p_w}{p}\right)T = \left(log\,\frac{p_w}{p}\right)T_1 + \frac{s}{RA}\int_T^{T_1} V\frac{dT}{T^2},$$

worin T und T_1 beliebige Temperaturen, p_w und p die Dampfspannungen von Wasser und Salzlösung, s die Menge des gelösten Salzes bedeuten. Ist s klein, so ist $log\ p_w/p$ und mithin $(p_w - p)/p_w$ unabhängig von T, womit sich die schon von Wüllner

---

[1]) Phil. Mag. [5] **24**, 435. — [2]) Ann. phys. [2] **30**, 401, 704. — [3]) JB. f. 1870, 45. — [4]) Ann. Phys. [2] **31**, 526. — [5]) Daselbst [2] **29**, 349; in den JB. f. 1886 nicht übergegangen.

gefundene Relation ergiebt. Ist $T = 273 - t$ die Gefriertemperatur, so gilt, da $log\ p_e/p_w = - t \, . \, 0{,}00965\ (1 + t \, . \, 0{,}000531)$[1] die Gleichung: $0{,}00965\, t\ (1 + t \, . \, 0{,}000531)$

$$= \left(log\, \frac{p_w}{p}\right) T_1 + \frac{s}{RA} \int_T^{T_1} \frac{d\,T}{T^2}\, V.$$

Da V eine unbekannte Funktion ist, so könnte man vermuthen, T sei am besten $= T_1$ zu nehmen, um den Ausdruck unter dem Integralzeichen zum Verschwinden zu bringen, jedoch ist der Werth von $log\ p_w/p$ unterhalb 0° unbestimmt. — Hierzu machte v. Helmholtz[2]) einige Gegenbemerkungen.

F. M. Raoult[3]) veröffentlichte *kryoskopische Studien über Traubensäure und traubensaure Salze.* Er findet für weniger als fünfprocentige Lösungen von Weinsäure und Traubensäure die molekularen *Gefrierpunktserniedrigungen*[4]) völlig gleich, also die Traubensäure vollständig in Rechts- und Linksweinsäure gespalten, während concentrirtere Lösungen theilweise unzerlegte Traubensäure enthalten. Traubensaures Natriumammonium zerfällt dagegen selbst in kalter, concentrirter Lösung vollständig in die weinsauren Salze[5]).

C. Puschl[6]) stellte einige Betrachtungen an über den *höchsten Siedepunkt von Flüssigkeiten* und die Bestandfähigkeit von solchen unter Drucken, die kleiner sind, als ihre Minimalspannung. Die Arbeit hat lediglich theoretisch-physikalisches Interesse.

F. Flawitzky[7]) suchte Beziehungen zwischen den *Siedepunkten* der *einatomigen Alkohole* und ihrer chemischen *Constitution* aufzustellen. Heketow[8]) hatte für die Siedepunkte der Aether nachgewiesen, dafs die Differenz zwischen der Siedetemperatur eines Aethers und der Summe der Siedetemperaturen

---

[1]) Ann. Phys. [2] 29, 349. — [2]) Daselbst [2] 31, 1036. — [3]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 186. — [4]) JB. f. 1886, 197. — [5]) Vgl. JB. f. 1886, 232. — [6]) Monatsh. Chem. 8, 338. — [7]) Ber. 1887, 1948. — [8]) Ueber einige neue Fälle der chemischen Paarung und allgemeine Bemerkungen über diese Erscheinung (Petersburg 1853), S. 43; nicht in den JB. aufgenommen.

der denselben hervorbringenden Alkohole constant sei und den Einflufs der Ausscheidung eines Moleküls Wasser ausdrücke. So fand Er für:

$$C_2H_5OH + C_2H_5OH - H_2O = (C_2H_5)_2O,$$
$$78^0 + 78^0 - 121^0 = 35^0$$

auf welche Beziehung auch Berthelot[1]) später hinwies. Versucht man für Alkohole eine ähnliche Relation aufzustellen, so erweist es sich als nöthig, den Siedepunkt des vom Gesetze der Homologie abweichenden *Methylalkohols* hypothetisch zu 60° anzunehmen. Unter dieser Annahme ergiebt sich für die Paarung $CH_3-OH + R-OH - H_2O = CH_2R-OH$, bei primären Alkoholen mit normalen Radicalen für das austretende Wasser ziemlich constant der Werth 40,6°, wie folgende Tabelle zeigt, in welcher unter I. die Summe der Siedetemperaturen des Methylalkohols (60°) und desjenigen Alkohols, dessen Radical das Wasserstoffatom im Typus substituirt, angeführt ist. II. giebt die Siedetemperatur des unter „Formel" stehenden Alkohols, III. die dem Austritt des Wassermoleküls entsprechende Differenz von I. und II., IV. die aus dem Mittel von III. berechneten Siedetemperaturen, V. die Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung.

Name	Formel	I.	II.	III.	IV.	V.
Methylcarbinol	$CH_3\ CH_2OH$	120	78,3	41,7	79,4	+ 1,1
Aethylcarbinol	$C_2H_5\ CH_2OH$	138,3	97,4	40,9	97,7	+ 0,3
Propylcarbinol	$C_3H_7\ CH_2OH$	157,4	116,9	40,5	116,8	— 0,1
Butylcarbinol	$C_4H_9\ CH_2OH$	176,9	137	39,9	136,3	— 0,7
Amylcarbinol	$C_5H_{11}CH_2OH$	197	157,2	39,8	156,4	— 0,8
Hexylcarbinol	$C_6H_{13}CH_2OH$	217,2	175,5	41,7	176,6	+ 1,1
Heptylcarbinol	$C_7H_{15}CH_2OH$	235,5	195,5	40,0	194,9	— 0,6
			Mittel:	40,6.		

Aus einer Reihe ähnlicher Tabellen ergiebt sich in entsprechender Weise der Werth unter III. für *primäre Alkohole* mit Isoradicalen zu 36,4, mit secundären Radicalen zu 33,1, ferner

[1]) JB. f. 1856, 53.

für *secundäre Alkohole* mit primären Radicalen im Mittel zu 100 (entsprechend $2\,H_2O$), mit secundären zu 92, mit tertiären zu 82. *Tertiäre Alkohole* ergaben (für $3\,H_2O$): mit primären Radicalen ca. 155,3, mit secundären 151, mit tertiären 131. Es hängt somit bei derselben Paarungsgleichung der Einfluſs des Austrittes der Wasserelemente auf die Siedetemperatur des entstehenden Alkohols von der Constitution der sich paarenden Alkohole ab, während die Saturation keinen wesentlichen Einfluſs ausübt, da Alkohole mit einem Allylradical sich den gesättigten, primäre Radicale enthaltenden Alkoholen anschlieſsen. Wenn auch die eruirten Thatsachen für die Feststellung einer allgemeinen Abhängigkeit der Siedetemperaturen der Alkohole von ihrer Constitution noch unzulänglich sind, so kann man doch mit ihrer Hilfe die Siedepunkte für bekannte Constitutionsfälle annähernd voraussagen.

J. M. Crafts[1]) gab Tabellen über die *Aenderung des Siedepunktes mit dem Drucke.* Es mögen hier die charakteristischen Zahlen wiedergegeben werden, welche gestatten, die Siedepunktscorrectionen für verschiedene Barometerstände nach einer einzigen Siedepunktsbestimmung bei bekanntem Drucke abzuleiten. *F* bedeutet in folgender Tabelle die Siedepunktsvariation für einen Druckunterschied von 50 mm, getheilt durch die absolute Siedetemperatur bei 760 mm; *H* ist der Werth dieses Bruches. Man erhält hiernach die Totalcorrection für einen Barometerstandswechsel von 50 mm, wenn man zur annäherungsweise auf den Normaldruck corrigirten Siedetemperatur 273 hinzufügt und die Summe mit dem für jede Körperklasse charakteristischen Werthe von *H* multiplicirt.

---

[1]) Ber. 1887, 709.

	F	H		F	H
Wasser	$\frac{1,86}{373}$	0,00500	Sulfobenzid	$\frac{3,38}{652}$	0,00520
Aethylalkohol . . .	$\frac{1,68}{351}$	0,00480	Anthrachinon . . .	$\frac{3,74}{650}$	0,00577
Propylakohol . . .	$\frac{1,89}{370}$	0,00482	Schwefelkohlenstoff	$\frac{2,06}{319}$	0,00646
Amylalkohol	$\frac{2,04}{403}$	0,00505	Aethylenbromid . .	$\frac{2,41}{405}$	0,00590
			Benzol	$\frac{2,15}{353}$	0,00610
Methyloxalat . . .	$\frac{2,32}{437}$	0,00556	Monochlorbenzol .	$\frac{2,476}{405}$	0,00611
Methylsalicylat . . .	$\frac{2,87}{496}$	0,00600	Metaxylol	$\frac{2,54}{412}$	0,00618
Phtalsäureanhydrid.	$\frac{3,31}{559}$	0,00593	Monobrombenzol .	$\frac{2,63}{429}$	0,00615
			Terpentin	$\frac{2,84}{432}$	0,00657
Phenol	$\frac{2,49}{456}$	0,00547	Naphtalin	$\frac{2,96}{491}$	0,00604
Anilin	$\frac{2,59}{457}$	0,00566	Diphenylmethan . .	$\frac{3,35}{538}$	0,00623
			Naphtalinbromid .	$\frac{3,22}{553}$	0,00583
Aceton	$\frac{1,94}{330}$	0,00587	Anthracen	$\frac{3,40}{616}$	0,00551
Benzophenon . . .	$\frac{3,22}{579}$	0,00556	Triphenylmethan .	$\frac{3,45}{626}$	0,00550

Diese Zahlen zeigen, dafs für gleichen Wechsel des Barometerstandes die Temperaturwechsel fast den absoluten Siedetemperaturen proportional sind und somit das Dalton'sche Gesetz keineswegs giltig ist. Dagegen zeigt ein Vergleich der gefundenen Worte mit denjenigen, welche die Formel von Ramsay und Young [1]) verlangt, durchweg gute Uebereinstimmung.

Th. Gerlach [2]) hat die *Siedetemperaturen von Salzlösungen* zum Gegenstande einer umfangreichen Untersuchung gemacht.

---

[1]) JB. f. 1886, 197. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 26, 413.

Was den Einfluſs des Materials des Siedegefäſses betrifft, so geben Glasgefäſse am meisten Veranlassung zu Siedepunktsverzögerungen, weniger Gefäſse aus Metall, noch weniger solche aus Bisquitporcellan. Die für die Siedepunkte von Lösungen mit wechselndem Salzgehalt erhaltenen, auſserordentlich zahlreichen Daten werden in Tabellen und Curventafeln wiedergegeben. Merkwürdig ist die Beobachtung, daſs unter Umständen Wasserdampf von 100° aus einem beträchtlich kälteren Gemisch von Salz mit seiner Lösung ausgesandt werden kann; so gab eine zum Theil in ihrem Krystallwasser geschmolzene *Glaubersalz*masse von 72 bis 82° Wasserdämpfe von 100° aus. Diese Thatsache würde ein sonderbares Analogon zu der Erscheinung bilden, daſs weit über 100° erhitzte, siedende Salzlösungen nur Wasserdampf von 100° aussenden. — Werden in einer gleichbleibenden Menge Wasser nach und nach gleichgroſse Mengen eines Salzes gelöst, so nehmen die Differenzen in den Siedetemperaturen beständig ab; zieht man dagegen bei krystallwasserhaltigen Salzen die in einer gleichbleibenden Wassermenge nach und nach in gleichgroſsen Mengen gelösten, wasserfreien Salzmoleküle in Betracht, so wachsen anfangs die Differenzen der Siedetemperaturen, um mit gröſserer Concentration wieder abzunehmen; diese Siedepunktskurven haben also einen Beugungspunkt. Annähernd bestätigt findet sich durch die vorliegenden Untersungen das Gesetz von A. Wüllner[1]), daſs die Spannkraftsverminderung bei gleichen Temperaturen den Mengen gelösten Salzes direkt proportional sei; auch das Gesetz von v. Babo[2]), daſs die Spannkraftsverminderung einer Salzlösung bei Aenderung der Temperatur dem Sinken oder Wachsen der Spannkraft des Dampfes aus reinem Wasser proportional bleibe, bewahrheitet sich nicht vollkommen.

K. Olszewski[3]) bestimmte den *Siedepunkt* des *flüssigen Ozons*. Stark ozonisirter Sauerstoff wurde mittelst unter Atmosphärendruck siedenden Sauerstoffs[4]) bis auf — 181,4° abgekühlt und so das Ozon als tief dunkelblaue Flüssigkeit erhalten, die trotz

---

[1]) JB. f. 1858, 42 u. 46; f. 1860, 47. — [2]) JB. f. 1857, 10. — [3]) Monatsh. Chem. 8, 230; Wien. Acad. Ber. 95, 253. — [4]) JB. f. 1885, 146.

ihrer niedrigen Temperatur mit brennbaren Körpern äufserst heftig explodirte. Der Siedepunkt desselben wurde in einem Bade von flüssigem Aethylen bestimmt und zu — 106° gefunden. — Ferner ermittelte Derselbe den *Schmelzpunkt des festen Aethylens*, indem Er dasselbe durch unter Atmosphärendruck siedenden Sauerstoff zum Erstarren brachte und darauf den Druck des als Kühlmittel dienenden Sauerstoffs allmählich steigen liefs. Als derselbe 3,4 Atmosphären erreicht hatte, schmolz das Aethylen; diesem Drucke entspricht aber eine Temperatur von — 169° [1]).

C. M. Guldberg [2]) versuchte die *kritischen Temperaturen der Metalle* theoretisch abzuleiten unter der Voraussetzung, dafs für gewisse Gruppen von Körpern wenigstens in erster Annäherung sich eine der van der Waals'schen [3]) analoge, aber für alle drei Aggregatzustände giltige Zustandsgleichung finden lasse. Er erhielt für den Ausdehnungscoëfficienten $= \alpha$, den Compressionscoëfficienten $= \beta$, die Schmelzwärme $= \varrho$, die absolute Temperatur im kritischen Punkte $= T$, das Molekulargewicht $= m$, das Volumen bei 0° und 1 atm. Druck die Beziehungen: $\alpha T =$ const., $\beta T/mv =$ const., und $m\varrho/T =$ const. Für Quecksilber leitete Er aus den Dampfspannungen und der Verdampfungswärme in runder Zahl $T = 1000$ ab und berechnete hieraus T auch für die übrigen Metalle. Weiter berechnete Er den Werth für $\beta T/mv$ unter der Annahme, dafs für alle Metalle das Molekulargewicht gleich dem Atomgewichte sei, endlich auch den Quotienten aus T in die absolute Schmelztemperatur T_1; aufser für Zinn, Wismuth und Antimon fand Er T_1/T nahezu constant. Betreffs der einzelnen, theilweise auf sehr hypothetischer Grundlage beruhenden Ableitungen sei auf das Original verwiesen.

Th. Gross [4]) gelangte durch theoretische Betrachtungen zu der Annahme, dafs die *Verbindungswärme von magnetisirtem Eisen*

---

[1]) JB. f. 1885, 143. — [2]) Daselbst S. 88. — [3]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 231. — [4]) Ann. Phys. Beibl. 11, 734 (Ausz. a. Verh. d. phys. Ges. zu Berlin, 1887, 45).

und Säuren gröfser sei als die von nicht magnetischem, indem bei der Magnetisirung Arbeit gegen die Molekularkräfte geleistet wird, die bei der Auflösung wieder gewonnen werden müfste. — Nichols fand gleichfalls die Wärmeentwickelung des magnetischen Eisens in Salpetersäure gröfser, als die des gewöhnlichen, doch konnten dabei secundäre Erscheinungen wirksam sein.

A. Joannis[1]) bestimmte die *Reactionswärme* von flüssigen *Kaliumnatriumlegirungen* auf Wasser, wobei Er durch besondere Construction des Versuchsapparates grofse Sorgfalt auf möglichst vollständige Wärmeabgabe des entwickelten Wasserstoffs verwendete. Er fand als Mittel gut übereinstimmender Versuche:

Zusammensetzung der Legirungen:	Reactionswärme pro Verbindungsgewicht:
Na_2K	44 500 cal.
Na K	44 060 „
$Na K_2$	43 810 „
$Na K_3$	44 400 „

Ferner bestimmte Er aufs Neue die schon früher von Thomsen[2]) ermittelte *Reactionswärme des Kaliums und Natriums* auf Wasser und fand für Kalium (mit 1 Proc. Na verunreinigt) 45 390 cal., für Natrium (mit circa 0,1 Proc. *k*) 42 590 cal. Die latente *Schmelzwärme* des *Kaliums* ergab sich zu 610 cal., die des Natriums zu 730 cal. Aus diesen Zahlen berechnet Joannis, dafs die einzige wirkliche *Verbindung* von *Kalium* und *Natrium* nach der Formel NaK_2 zusammengesetzt sein müsse, da nur die Verbindung von Na mit 2 K einen positiven Wärmeeffect ergiebt.

Sp. U. Pickering[3]) prüfte die *Lösungswärme* des bei gelinder Wärme entwässerten und des geschmolzenen *Natriumcarbonates*, welche von Berthelot verschieden gefunden worden waren und kam zu dem Resultate, dafs diese Verschiedenheit nicht der Existenz zweier verschiedener Modificationen, sondern einer partiellen, durch das Schmelzen verursachten Zersetzung des Salzes zuzuschreiben sei.

Derselbe[4]) brachte im Anschlufs an frühere[5]) Unter-

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 12, 358 — [2]) JB. f. 1875, 78. — [3]) Chem. Soc. J. 51, 72. — [4]) Chem. Soc. J. 51, 290. — [5]) JB. f. 1886, 176.

suchungen weitere Mittheilungen über den Einfluſs der Temperatur auf die *Lösungswärme von Salzen.* Die sehr zahlreichen Einzelresultate können hier nicht wiedergegeben werden; die allgemeinen Ergebnisse sind folgende: 1) Die Lösungswärme eines Salzes nimmt gleichmäſsig mit der Temperatur zu bis zu einem gewissen Punkte, wo der Betrag der Zunahme plötzlich geringer wird; diese geringere Zunahme hält sich dann constant bis zum Eintritt einer bei höherer Temperatur abermals erfolgenden Verringerung. 2) Diese plötzlichen Aenderungeu weisen auf das Eintreten eines wärmeabsorbirenden Vorganges hin, etwa Zersetzung eines in der Lösung vorhandenen Hydrates oder Zerfall von aggregirten Molekülen. 3) Die Temperatur, bei welcher die erste Aenderung erfolgt, scheint um so niedriger zu liegen und die successiven Aenderungen um so zahlreicher zu sein, je höher gewässert das Salz im normalen festen Zustande ist. 4) Die Aenderungen bei höherer Temperatur sind von geringerer Gröſse, als die bei niedrigerer. 5) Die Gröſse des Betrages, um welchen die Lösungswärme mit steigender Temperatur zunimmt, wird bestätigt durch das Resultat der Untersuchungen über die *specifische Wärme* der *Lösungen.* 6) Die *Verbindungswärme* von festem *Salz* und *Krystallwasser* scheint sich mit steigender Temperatur zu vermindern, und zwar ist die Verminderung um so merklicher, je mehr Wasser vorhanden ist. Bei niedriger Temperatur ist dies jedoch nicht der Fall, vielleicht weil dann die Neigung der Wassermoleküle, sich vom Salze zu trennen und untereinander zu verbinden, von überwiegendem Einfluſse ist. Bei den höchst gewässerten Salzen ist diese Verminderung mit fallender Temperatur sehr deutlich.

G. Chancel und F. Parmentier[1]) bestimmten die *Lösungswärme des Calciumortho-* und *-isobutyrates*, um zu prüfen, in wie weit dieselbe mit dem von Le Chatelier[2]) aufgestellten Gesetze übereinstimmt, nach welchem ein Salz sich bis zur Sättigung mit Wärmeabsorption lösen soll, wenn seine Löslichkeit mit der Temperatur wächst, dagegen mit Wärmeentbindung, wenn die

[1]) Compt. rend. **104**, 474. — [2]) JB. f. 1885, 85 f; woselbst (S. 86) zu lesen ist statt 0,5 cal. 500 cal. und statt 5,94 cal. 5940 cal.

Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Sie fanden, dafs die Löslichkeit des normalen Calciumbutyrates bis gegen 60° abnimmt, um oberhalb dieser Temperatur zu steigen, dafs dagegen die des Isobutyrates bis gegen 80° steigt, um dann zu fallen. Die calorimetrischen Untersuchungen des Orthobutyrates ergaben nun:

Lösungswärme von $(C_4H_7CO_2)Ca.H_2O$ in $n H_2O$, $n > 200$: . . . . 8300 cal.
„ der gesättigten Lösung in $n' H_2O$, n' nahe gleich n: 2500 „
also Lösungswärme bis zur Sättigung: 5800 cal.

Für das Calciumisobutyrat, $(C_4H_7CO_2)_2Ca.5H_2O$ würden die entsprechenden Zahlen zu 3100 und 2500 cal. gefunden, woraus die Lösungswärme bis zur Sättigung sich zu 600 cal. berechnet. Beide Butyrate lösen sich mithin bis zur Sättigung mit Wärmeentwickelung, das Isobutyrat würde also wegen seiner mit der Temperatur zunehmenden Löslichkeit dem Gesetze von Le Chatelier widersprechen. — Le Chatelier schreibt in einer Erwiderung [1]) diese Differenz einem Versuchsfehler zu, welcher der Ungenauigkeit der angewandten Methode zur Last fällt. Er fand, dafs, wenn man auf *Calciumisobutyrat* Wasser von gleicher Temperatur giefst, so dafs eine gesättigte Lösung entsteht, ein eingesenktes Thermometer ein Sinken der Temperatur anzeigt, in Uebereinstimmung mit Seinem Gesetze. Mittelst derselben Methode konnte Er auch noch die thermischen Verhältnisse der Lösung bei 100° verfolgen, wo (vgl. das vorige Referat) die Aenderungen der *Löslichkeit* mit der Temperatur die umgekehrten sind, und fand Er in der That, wie es das Gesetz verlangt, bei der Lösung des Orthobutyrates bis zur Sättigung eine negative, bei der des Isobutyrates eine positive Wärmetönung.

Chancel und Parmentier [2]) bestritten jedoch in einer Erwiderung, dafs ihre experimentellen Bestimmungen mit derartigen Fehlern behaftet sein könnten, als Le Chatelier annimmt und verwahrten sich gegen eine von Demselben ausgeübte Correction Ihrer Resultate.

---

[1]) Compt. rend. 104, 680. — [2]) Daselbst S. 881.

J. Chappuis[1]) brachte zur *Bestimmung der Verdampfungswärme sehr flüchtiger Stoffe* die betreffenden Flüssigkeiten, in Glasgefäfse mit langen dünnen Spiralröhren eingeschlossen, in ein Bunsen'sches Eiskalorimeter und liefs sie dann durch Oeffnen eines Verschlufshahnes verdampfen. Er fand derart die Verdampfungswärmen von *Chlormethyl* zu 96,8 bis 97,1, Mittel 96,9, *Schwefeldioxyd* 91,3 bis 91,9, Mittel 91,7, *Cyan* 103,5 bis 104,1. Mittel 103,7 (kleine Calorien pro Gramm Substanz? *C. K.*).

W. J. Nicol[2]) fand, dafs in verdünnten *Lösungen*, Löslichkeit aller Componenten vorausgesetzt, für *Neutralisationswärmen* folgende Beziehung gilt: M, R, Aq — M, R', Aq = M', R', Aq — M', R', Aq, wobei M, M', R, R' beliebige Radicale bedeuten. So ist z. B.:

K, Cl, Aq — K, Br, Aq = Na, Cl, Aq — Na, Br, Aq.
101,170 — 90,230 = 96,510 — 85,580;
10,940 = 10,930.

Nicol ist zu der Annahme geneigt, dafs, wenn man von allen thermischen Beeinflussungen durch physikalische Processe abstrahiren könnte, auch allgemein M, R — M, R' = M', R — M' R' sein werde, da die chemische Reaction bei sehr grofser Verdünnung sehr angenähert gleich derjenigen zwischen den einzelnen Atomen verlaufe. Eine Stütze für die erwähnte Beziehung fand Er in den experimentellen Bestimmungen der Tensionen von Salzlösungen, da die Dampfspannungen der Lösungen ein Mafs für die Attraction der Salzmoleküle zum Wasser abgeben.

Hierzu machte Sp. U. Pickering[3]) einige kritische Bemerkungen. Besonders wurde betont, dafs die *Lösung* eines *Salzes* nicht, wie Nicol annimmt, ein physikalischer, sondern ein chemischer Vorgang sei. Ferner soll durch weitere Betrachtungen Seine[4]) frühere Hypothese bestätigt werden, dafs die *Valenz* eines Atoms nicht genau eine ganze Zahl sei.

Ueber eine, von Neuem[5]) abgedruckte, Arbeit von Allain-

---

[1]) Compt. rend. **104**, 897. — [2]) Chem. News **56**, 162. — [3]) Chem. Soc. J. **51**, 593; Chem. News **56**, 191. — [4]) Siehe die JB. f. 1885, 161 erwähnte Abhandlung. — [5]) Bull. soc. chim. [2] **47**, 879.

Le-Canu über die *Neutralisationswärme der p-Phenolsulfosäure* u. s. w. ist schon früher[1]) berichtet worden.

H. Gal und E. Werner haben Ihre Bestimmungen der *Neutralisationswärmen* der *Aepfelsäure*, *Citronensäure*[2]) und ihrer *pyrogenen Derivate*[3]) von Neuem[4]) publicirt.

Ebenso sind die Untersuchungen Derselben über die *Neutralisationswärmen* der *Mecon-* und *Mellithsäure*[5]), sowie der *Glycerin-* und *Camphersäure*[6]) an einem anderen Orte[7]) erschienen.

Sp. U. Pickering[8]) untersuchte die *Hydratationswärme des Cadmiumsulfates*, welche von Thomsen[9]) negativ gefunden worden war. Nicol[10]) hatte hieraus geschlossen, daſs die bei der Hydratation eines Salzes entwickelte Wärme keinerlei Maſsstab für die Affinität des Salzes zu festem Wasser abgeben könne, indem diese Wärmeentwickelung in hohem Grade von (ihrer Gröſse nach unbekannten) physikalischen Beeinflussungen abhängig sei. Pickering findet nun, daſs Thomsen wahrscheinlich irrthümlicher Weise bei Seinen Untersuchungen Monohydrat statt Dihydrat verwendet habe, da nach des Ersteren Bestimmungen die Lösungswärme von $CdCl_2$ bei 18° sich zu circa 3300 cal., von $CdCl_2 . H_2O$ zu 625 cal. und von $CdCl_2 . 2 H_2O$ zu — 2284 cal. ergab; hieraus berechnen sich aber für feste Salze und festes Wasser die Hydratationswärmen $CdCl_2 . H_2O$ zu + 1092 cal., und $CdCl_2 . 2 H_2O$ zu + 2421 cal.; sie sind also thatsächlich positiv.

F. Frowein hat in einer Reihe von Untersuchungen[11]) die von H. van't Hoff[12]) aufgestellte Beziehung zwischen der *Maximaltension und* der *Bindungswärme des Krystallwassers von Salzen* vermittelst eines von Ihm construirten *Tensimeters* von Neuem geprüft, nachdem frühere Bestimmungen mit dem erwähnten Gesetze Widersprüche ergeben hatten. Er fand die Bindungswärmen für 18 kg Krystallwasser:

---

[1]) JB. 1886, 222. — [2]) Daselbst S. 219 f. — [3]) Daselbst S. 220. — [4]) Bull. soc. chim. [2] 47, 158. — [5]) JB. f. 1886, 220. — [6]) Daselbst S. 221. — [7]) Bull. soc. chim. [2] 47, 161, 163. — [8]) Chem. Soc. J. 51, 75. — [9]) Thomsen, Thermochemie 3, 201. — [10]) JB. f. 1886, 147 f. — [11]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 5, 362; Rec. Trav. chim. Pays. Bas. 6, 95 und 6, 361 (Ausz.). — [12]) Siehe das JB. f. 1884, 25 erwähnte Werk.

	Aus den Tensionen berechnet		Kalorimetrisch bestimmt von Thomsen
	nach Frowein	nach älteren Daten	
$CuSO_4$, 5 aq.	3340 cal.	2340 cal.	3410 cal.
$BaCl_2$, 2 aq.	3815 „	7250 „	3830 „
$SrCl_2$, 6 aq.	3190 „	5542 „	2336 „
$MgSO_4$, 7 aq.	3990 „	106 „	3700 „
$ZnSO_4$, 7 aq.	3440 „	21 „	3417 „
$ZnSO_4$, 6 aq.	2280 „	— „	2280 „
Na_2HPO_4, 11,36 aq. .	2242 „	— „	2244 „

Die Berechnungen aus den neuen Tensionsbestimmungen entsprechen also weit besser den calorimetrischen Ermittelungen, als die aus den älteren Daten.

Recoura[1]) hat gelegentlich einer Untersuchung über die *Chlorverbindungen des Chroms*[2]) auch die *thermischen* Verhältnisse desselben behandelt. Frisch bereitete *grüne Chromchlorid*lösung giebt beim Fällen mit der äquivalenten Menge Natronlauge eine Wärmeentwickelung von 31 500 cal. Beim Lösen des erhaltenen Hydroxyds in verdünnter Salzsäure werden 20 700 cal. frei, aber die so erhaltene *violette* Lösung giebt nunmehr beim Fällen mit Natronlauge nur noch 22 200 cal. Beim abermaligen Lösen in Salzsäure lieferte dieses nunmehr erhaltene Hydroxyd wesentlich den früheren Werth, 20 400 cal. Dem Uebergang der grünen Chloridlösung in die violette entspricht mithin eine positive Wärmetönung von circa 9400 cal. Beim Stehen dieser Lösung erfolgt der Uebergang allmählich von selbst und ist binnen circa 14 Tagen vollendet. Beim Concentriren der violetten Lösung wird diese dagegen allmählich grün, und dem entsprechend steigt auch die Wärmeentwickelung beim Fällen wieder von 20 400 auf 31 500 cal. — Gasförmige Salzsäure fällt aus mäfsig verdünnten violetten Chromchloridlösungen grauviolettes $(CrCl_2)_2 . 13 H_2O$, welche Formel auch dem festen grünen Salze zukommt. Letzteres löst sich mit einer Wärmeabsorption

[1]) Ann. phys. chim. [6] 10, 1. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 202.

von 400 cal., das violette dagegen entwickelt 12 020 cal. Hieraus berechnet sich, dafs beim Uebergang des festen grünen Salzes in das feste violette eine Wärmeabsorption von 2660 cal. eintritt. Es steht daher mit dem Berthelot'schen Princip der gröfsten Arbeit im Einklange, dafs einer verdünnten Lösung die violette, einer concentrirten die grüne Modification als stabiler Endzustand entspricht. Wasserfreies Chromchlorid löst sich in Wasser durch Zusatz einer Spur von Chromchlorür mit einer Wärmeentwickelung von 35 900 cal. zu einer Flüssigkeit, die grünes und violettes Chlorid neben einander enthält, indem ihre Fällung circa 27 000 cal. liefert.

Berthelot[1]) veröffentlichte Seine *thermischen* Untersuchungen[2]) über das *Antimontrisulfid* von Neuem.

Derselbe[3]) bestimmte die beim Uebergange des *Tellurs* aus dem *amorphen* in den *krystallinischen Zustand* auftretenden *Wärme*tönungen durch Lösen des Tellurs in Bromwasser. Amorphes Tellur lieferte hierbei eine Wärmeentwickelung von ∔ 42 600 cal.; krystallinisches Tellur, nach verschiedenen Methoden dargestellt, ergab ziemlich constant 66 800 cal. Dem Uebergange aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand entspricht mithin eine Wärmeabsorption von 24 200 cal. Geschmolzenes und schnell abgekühltes Tellur erwies sich als gröfstentheils amorph. — Betrachtet man die Uebergangswärmen aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand beim Schwefel, Selen, Tellur und Phosphor, so ergeben sich hierfür bald positive, bald negative Werthe. Diese Unregelmäfsigkeiten schreibt Berthelot einer Aenderung der *specifischen Wärme* in den verschiedenen allotropen Zuständen zu.

Berthelot und Ch. Fabre[4]) bestimmten die *Bildungswärme des Tellurwasserstoffs*, den Sie aus *Tellurmagnesium* mittelst verdünnter Salzsäure darstellten. Beim Einleiten desselben in Eisenchloridlösung wurde erhalten: $2\,FeCl_3, aq. + TeH_2$

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 10, 123; Bull. soc. chim. [2] 47, 14. — [2]) JB. f. 1886, 210. — [3]) Compt. rend. 104, 1405; Bull. soc. chim. [2] 48, 692. — [4]) Compt. rend. 105, 92 und Bull. soc. chim. [2] 48, 694.

$= 2 FeCl_2, aq. + 2 HCl, aq. + Te + 582$ cal., woraus sich unter Zugrundelegung früher bestimmter Daten berechnet: $Te + 2 H = TeH_2 - 350$ cal. Aus dieser Zahl folgt, dafs die Bildungswärmen der Wasserstoffverbindungen von Schwefel [1]), Selen [2]) und Tellur eine absteigende Reihe bilden.

Ch. Fabre [3]) hat Seine *thermochemischen Untersuchungen* über das *Tellur* auch auf *Metallverbindungen* desselben ausgedehnt, die Er durch Erhitzen der Metalle im Tellurdampf erhielt. Die Bildungswärmen derselben, berechnet aus den beim Lösen der Telluride in Bromwasser entwickelten Wärmemengen und bezogen auf krystallinisches Tellur, feste Metalle und feste Verbindungen, ergaben sich als folgenden Werthen entsprechend:

FeTe	15580 cal.	CdTe	19960 cal.
CoTe	15300 „	Cu_2Te	14300 „
NiTe	15100 „	Tl_2Te	12240 „
ZnTe	37220 „	PbTe	11429 „

Ein Vergleich dieser Bildungswärmen mit denen der entsprechenden Selenide [4]) ergiebt, dafs erstere durchgängig geringer sind, als letztere.

Guntz [5]) bestimmte die *Bildungswärme des Zinkäthyls* und fand für die Reaction: $(C_2H_5)_2Zn$ (flüssig) $+ H_2SO_4$ (gelöst) $= 2 C_2H_6$ (Gas) $+ ZnSO_4$ (gelöst) im Mittel 79 800 cal., bei Anwendung von Salzsäure statt Schwefelsäure ergaben sich 78 000 cal. Demnach berechnet sich für die Bildungswärme des Zinkäthyls aus den Elementen: Zn (fest) $+ C_4$ (fest) $+ H_{10}$ (Gas) $= (C_2H_5)_2Zn$ (flüssig) $= -$ 31 800 cal. Die Bildung erfolgt mithin unter bedeutender Wärmeabsorption.

de Forcrand setzte Seine Untersuchungen über die *Bildungswärmen der Alkalialkoholate* [6]) mit grofser Ausdauer fort. Die vorliegenden Bestimmungen beziehen sich auf *Alkaliglycerinate* und ihre Verbindungen mit *Alkoholen* [7]), *Alkalialkoholate* im Allgemeinen [8]), *Kalium-* [9]) und *Natriumglycerinate* [10]),

[1]) JB. f. 1878, 99. — [2]) JB. f. 1886, 227. — [3]) Compt. rend. 105, 277. — [4]) JB. f. 1886, 227. — [5]) Compt. rend. 105, 673. — [6]) JB. f. 1885, 207, 208; f. 1886, 229. — [7]) Ann. chim. phys. [6] 11, 483. — [8]) Ebendas. 445. — [9]) Compt. rend. 104, 116 u. 361. — [10]) Ebendas. 291.

Kalium- [1]) und *Natriumalkoholate* [2]). Die sehr zahlreichen einzelnen Daten können hier nicht wiedergegeben werden, dürften auch kaum bedeutenderes Interesse beanspruchen (*C. K.*).

Aus den gewonnenen Zahlen stellt dann Derselbe [3]) Betrachtungen an über die *Einwirkung von Alkoholaten auf Aethylenbromür* und empfiehlt zur *Darstellung von Acetylen* aus letzterem das Kaliumisobutylat, weil dasselbe bei der Reaction die gröſste positive Wärmetönung ergiebt.

Die Resultate der Untersuchungen Desselben über die *Bildungswärmen* der *Ammoniumsulfite* [4]) und des *Glyoxalammoniumdisulfites* [5]) sind bereits früher [6]) mitgetheilt worden.

Guntz [7]) bestimmte die *Bildungswärme* des *Brechweinsteins*; das von Ihm angewandte Verfahren ist aus folgenden Gleichungen ersichtlich, die zugleich die wesentlichsten Resultate wiedergeben:

cal.

$C_4H_4O_6K_2 . H_2O$ (fest) + $C_4H_6O_6$ (fest) + 5 HCl (1 äq. = 4 Lit.) — 3300 × 2.
2 $C_4H_5O_6K$ (fest) + 5 HCl (1 äq. = 4 Lit.) . . . . —10300 × 2.

Hieraus berechnen sich die Bildungswärmen:

cal.

$C_4H_6O_6$ (fest) + $C_4H_4O_6K_2$ (fest) = 2 $C_4H_5O_6K$ (fest) . . . + 8000 × 2.
$C_4H_6O_6$ (fest) + KOH (fest) = $C_4H_5O_6K$ (fest) + H_2O (fest) + 35100.

Ferner wurde gefunden:

cal.

$C_4H_5O_6K + \frac{Sb_2O_3}{2}$ + 10 HF (1 äq. = 2 Lit.) . . . . + 700,
$C_4H_4O_6K(SbO)$ + 10 HF . . . . + 2250,

woraus sich berechnet:

$C_4H_5O_6K$ (fest) + $\frac{Sb_2O_3}{2}$ (fest) = $\frac{H_2O}{2}$ (fest) + $C_4H_4O_6K(SbO)$ (fest) — 850 cal.

Nach dieser bei der Bildung des Brechweinsteins aus saurem Tartrat und Antimonoxyd eintretenden Wärmeabsorption schlieſst Guntz, daſs das *Antimonoxyd* im Gegensatz zum Kali eine alkoholische Function der Weinsäure sättigt. — Als *Hydratations-*

---

[1]) Compt. rend. 104, 68. — [2]) Ebendas. 109. — [3]) Ebendas. 696. — [4]) Ann. chim. phys. [6] 11, 277. — [5]) Ebendas. [6] 11, 433. — [6]) JB. f. 1885, 204 ff. — [7]) Compt. rend. 104, 699.

wärme des Brechweinsteins wurden, auf festes Wasser bezogen, — 500 cal. gefunden; es würde also dabei eine ähnliche Wärmeabsorption stattfinden, wie Berthelot für Natriumbutyrat fand.

Derselbe[1]) beschrieb die Darstellung eines reinen *Antimontartrates* und Bestimmung der *thermischen Constanten* desselben. Er fand:

$C_4H_5O_7Sb$ (fest) + nHF (verdünnt) . . . . + 8000 cal.
$\frac{Sb_2O_3}{2}$ (fest) + $C_4H_6O_6$ (fest) + nHF . . . . + 6800 „

woraus sich berechnet:

$\frac{Sb_2O_3}{2}$ (fest) + $C_4H_6O_6$ (fest) = $C_4H_5O_7Sb$ (fest) . . . . — 500 „

Nach dieser Wärmeabsorption zu schliefsen, würde das Antimonoxyd im Antimontartrat die gleiche alkoholische Function sättigen, wie im Brechweinstein (vergl. das vorige Referat).

P. J. Hartog[2]) fand bei der Bestimmung der *Bildungswärme* einiger (*Magnesium-*)*Sulfite* folgende Zahlen:

$Mg + S$ (fest) $+ O_3 = MgSO_3$ . . . . + 222 920 cal.
$MgSO_3 + 3H_2O$ (fest) $= MgSO_3 . 3H_2O$ (fest) . . 11 400 „
$MgSO_3 + 6H_2O$ (fest) $= MgSO_3 . 6H_2O$ (fest) . . 13 880 „

Für *Ammoniummagnesiumsulfite* ergab sich:

$3MgSO_3 . 6H_2O + (NH_4)_2SO_3 = MgSO_3 . (NH_4)_2SO_3 . 18H_2O$ — 2110 cal.
$3MgSO_3 + (NH_4)_2SO_3 + 18H_2O$ (fest)
$= 3MgSO_3 . (NH_4)_2SO_3 . 18H_2O$ + 39 480 „
$3MgSO_3 + (NH_4)_2SO_3 + 6H_2O$ (fest)
$= 3MgSO_3 . (NH_4)_2SO_3 . 6H_2O$ + 26 180 „

Die Sulfite von Ammoniak und Magnesia vereinigen sich also zur Doppelverbindung mit beträchtlicher Wärmeentwickelung, was mit dem Befunde von Berthelot[3]) übereinstimmt, dafs die Basis Ammoniakmagnesia sich mit Säuren unter gröfserer Wärmeentwickelung verbindet, als es die beiden Basen für sich thun.

Chroustchoff[4]) leitete aus Seinen Versuchen über die Fällung von Gemischen aus *Kaliumjodat und Kaliumsulfat durch Barytsalze*, folgende auf feste Salze bezogene Reactionswärmen ab:

---

[1]) Compt. rend. 104, 850. — [2]) Ebendas. 1793. — [3]) JB. f. 1886, 214. — [4]) Compt. rend. 104, 1711.

$K_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2KCl$ . . . . + 9900 cal.
$K_2J_2O_6 + BaCl_2 = BaJ_2O_6 + 2KCl$ . . . . + 8300 „
$BaJ_2O_6 + K_2SO_4 = BaSO_4 + K_2J_2O_6$ . . . . + 1600 „
$BaJ_2O_6, H_2O + K_2SO_4 = BaSO_4 + K_2J_2O_6 + H_2O$ (flüssig) — 1000 „

Nach dem Gesetz von Berthelot[1]) über das Maximum der Arbeit würde aus diesen Zahlen sich folgern lassen, dafs bei Fällung eines Gemisches von Kaliumjodat und -sulfat durch Chlorbaryum eine allmähliche Umwandlung des zuerst gebildeten Salzes $BaJ_2O_6.H_2O$ durch K_2SO_4 stattfinden müfste, welche eine bestimmte Grenze erreichen würde, entsprechend der Dissociationsfähigkeit des Hydrates, von welchem ein kleiner Theil wegen der Gegenwart von Wasser durch Kaliumsulfat unangegriffen bleiben müfste. Diese Folgerung wurde in der That durch die Analyse der erhaltenen Niederschläge bestätigt.

Berthelot[2]) machte einige Bemerkungen zu der Untersuchung von Joly[3]) über die *Bildungswärmen von Phosphaten*, indem Er durch dieselbe wiederum Seinen[1]) Satz bestätigt findet, dafs das jeweilig vorliegende System stets der gröfsten Zerstreuung seiner inneren Energie zustrebe.

Die Untersuchungen Desselben über *Bildungswärmen von Phosphaten*[4]) sind noch an anderen Orten[5]) erschienen; gleichfalls von Neuem[6]) veröffentlicht wurde der Aufsatz über die Bildungswärme des *Ammoniummagnesiumphosphates*[7]).

Joly[8]) gab die Resultate weiterer Untersuchungen über *Bildungswärmen von Triphosphaten* und *Arseniaten*, im Anschlufs an frühere[9]) Mittheilungen. Die Hauptergebnisse sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

$^1/_2$ $P_2O_8(Ca_3$ resp. Sr_3 resp. $Ba_3)$, Aq. gelatinös . .	+ 32 000 bis 33 000	cal.
$^1/_2$ $P_2O_8Ba_3$,Aq. körnig	ca. + 39 000	„
$PO_4SrNa + 18H_2O$ kryst.	+ 50 400	„
$PO_4BaNa + 18H_2O$ „	+ 50 800	„

[1]) JB. f. 1875, 93. — [2]) Compt. rend. 104, 1666. — [3]) JB. f. 1886, 209. — [4]) Daselbst S. 208. — [5]) Bull. soc. chim. [2] 47, 853; Ann. chim phys. [6] 11, 850. — [6]) Bull. soc. chim. [2] 47, 859; Ann. chim. phys. [6] 11, 362. — [7]) JB. f. 1886, 213. — [8]) Compt. rend. 104, 1702. — [9]) JB. f. 1886, 209.

$AsO_4SrNa + 18H_2O$ kryst.	+ 50200 cal.
$AsO_4BaNa + 18H_2O$ „	+ 50400 „
$PO_4Na_3 + 24H_2O$ „	+ 48100 „
$AsO_4Na_3 + 24H_2O$ „	+ 48000 „

Es zeigt sich also wieder, dafs die Bildung der Doppelverbindungen aus *Alkali-* und *Erdalkaliphosphaten* resp. Arseniaten dem thermischen Maximum entspricht. Bei steigender Temperatur werden jedoch diese Doppelverbindungen dissocïirt zu Triphosphaten der Alkalien und alkalischen Erden, ähnlich wie aus Ammoniummagnesiumphosphat durch siedendes Wasser Trimagnesiumphosphat gebildet wird [1]).

J. Thomsen [2]) hatte die *Bildungswärme* verschiedener *Aluminiumverbindungen* zu bestimmen versucht auf Grund von Versuchen, welche Ihm für die Gleichung: $Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 6KOH = 4K_2SO_4 + Al_2(OH_6)$ eine Wärmeentwickelung von 30528 cal. geliefert hatten. A. V. E. Young [3]) weist nun nach, dafs diese Bestimmungen nicht richtig sind, da die Reaction nicht nach der angenommenen Gleichung verläuft, sondern eine Reihe secundärer Processe enthält. Betreffs der Details der Untersuchung mufs auf das Original verwiesen werden.

J. W. Brühl [4]) gab eine Kritik der Grundlagen und Resultate der sogenannten *Theorie der Bildungswärme organischer Körper* von J. Thomsen [5]). Von den sehr ausführlichen Darlegungen, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden mufs, sei Folgendes erwähnt: Nach einer kritischen Beleuchtung der Grundlagen der fraglichen Theorie, worin auf das durchgehends Hypothetische derselben hingewiesen wird, zeigte Brühl im Einzelnen die schwerwiegenden Widersprüche, in welche die Thomsen'schen Resultate mit denen der rein chemischen und spectrometrischen Untersuchung gerathen. So läfst sich die *Verbrennungswärme* des *Trimethylens* weder mit seiner Auffassung als eines ringförmigen, noch als ungesättigten Kohlenwasserstoffs vereinigen; ferner ergiebt sich die *Bildungswärme* der *Carbinol-*

[1]) JB. f. 1864, 130 f. — [2]) Thermochem. Untersuch. 1, 366. — [3]) Am. Chem. J. 8, 23. — [4]) J. pr. Chem. [2] 35, 181, 209; Ber. (Ausz.) 1886, 562. — [5]) JB. f. 1885, 181.

gruppe C–OH der *Alkohole* für entschieden völlig analog zusammengesetzte Alkohole ganz verschieden, ebenso der Wärmewerth der *Aether*gruppe C–O–C; *Aethylenoxyd* müfste die Formel –H_2C–O–CH_2– haben, so dafs bei dessen bekanntlich sehr leicht erfolgendem Uebergange in Aethylenglycol geradezu eine Kohlenstoffsynthese stattfinden müfste; die *Aldehyde* wären ungesättigte Carbinolverbindungen mit der Gruppe R–C̈–O–H u. s. w. Sehr bedenklich erscheint weiter die Thomsen'sche Annahme, die *Dissociationswärme* des *Stickstoff*moleküls sei gleich derjenigen der Untersalpetersäure, da der Zerfall der letzteren schon bei Zimmertemperatur, der des Stickstoffmoleküls noch nicht bei Weifsgluth erfolgt. Damit erscheint der Werth der sämmtlichen Ableitungen Thomsen's über den Wärmewerth der Stickstoffverbindungen höchst fraglich; so folgt aus der erhaltenen Zahl, dafs die Affinität zwischen Stickstoff und Sauerstoff nahezu gleich Null sei, im Widerspruch mit dem grofsen Vereinigungsbestreben zwischen Stickoxyd und Sauerstoff. Alle diese Differenzen sucht dann Thomsen zu lösen, indem Er überall die gebräuchlichen Constitutionsformeln abändert, wodurch Er fortwährend mit der chemischen Erfahrung in Conflict geräth. Brühl hält die ganze Theorie in ihrer jetzigen Gestalt für absolut ungeeignet, Fragen über die chemische Constitution der Körper zu beantworten.

H. E. Armstrong[1]) lieferte gleichfalls eine Kritik über die *Bestimmung der Constitution von Kohlenstoffverbindungen nach thermochemischen Daten*, wie sie von Thomsen im vierten Bande Seiner thermochemischen Untersuchungen[2]) versucht worden ist. Diese Kritik fällt in vielen Beziehungen mit der im vorstehenden Referate erwähnten zusammen, indem gleichfalls an einer Reihe von Beispielen die Widersprüche zwischen den Anschauungen Thomsen's und den Ergebnissen der rein chemischen Forschung beleuchtet werden. Als Grundirrthum der Thomsen'schen Ausführungen betrachtet Armstrong die Annahme, dafs die Verbrennungswärme eines isolirt gedachten Kohlenstoffatoms 1353 cal. entwickele, da sie wahrscheinlich bedeutend gröfser

---

[1]) Phil. Mag. [5] 23, 73. — [2]) JB. f. 1886, 181.

sei. Dadurch würden die Constitutionsschlüsse Thomsen's, besonders in Bezug auf den Wärmewerth der doppelten und dreifachen Bindung, durchgreifende Veränderungen erfahren müssen. Ferner werden stark angezweifelt die Thomsen'schen Ableitungen der *Verbindungswärmen* isolirter *Atome* von Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Jod zu *Molekülen*. Zum Schlufs Seiner Kritik genügt Armstrong noch dem Ihm vorhandenen Bedürfnifs, die reichhaltige Sammlung bisher aufgestellter *Benzolformeln* durch ein weiteres Exemplar zu vervollständigen, das allen Ansprüchen genügen soll; es ist eine Modification des von Lothar Meyer[1]) aufgestellten Schema's. — Hierzu machte Sp. U. Pickering[2]) einige beistimmende Bemerkungen.

J. Thomsen[3]) stellte einige *Beziehungen zwischen der Verbrennungswärme organischer Verbindungen und der Constitution derselben* auf. Für die Verbrennungswärme eines gesättigten Kohlenwasserstoffs von der Formel C_aH_{2b} fand Er: I. $f\,C_aH_{2b} = ax + by + 580$ cal. x und y sind experimentell zu ermittelnde Constanten, die Er nach der Methode der kleinsten Quadrate aus seinen Beobachtungen ableitete. Für $x = 106\,170$ cal., $y = 52\,530$ cal. ergiebt sich dann:

Verbrennungswärme:

	gefunden cal.	berechnet cal.	Differenz
Methan, CH_4	211 930	211 810	+ 120 cal.
Aethan, C_2H_6	370 440	370 510	— 70 „
Propan, C_3H_8	529 210	529 210	0 „
Trimethylmethan, C_4H_{10}	687 190	687 910	— 20 „
Tetramethylmethan, C_5H_{12}	847 110	846 610	+ 500 „

Für Kohlenwasserstoffe mit β doppelten Bindungen ergiebt sich, wenn v die zur Aufhebung einer einfachen Bindung, u_2 die zur Trennung zweier doppelt gebundenen Kohlenstoffatome nöthige, in Calorien ausgedrückte Arbeit ist: II. $f\,C_aH_{2b} = ax + by + 580$ cal. $+ \beta\,(2v - u_2)$. Das Experiment liefert: $2v - u_2$

[1]) Mod. Theorien d. Chem. 1883, 262. — [2]) Phil. Mag. [5] 23, 109. — [3]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 369.

= 15465, d. h. eine doppelte Bindung bewirkt eine um 15 465 cal. geringere Bildungswärme als zwei einfache. Der Vergleich zwischen beobachteter und berechneter Verbrennungswärme ergiebt dann:

Verbrennungswärme:

	gef. cal.	ber. cal. nach I.	diff. cal.
Aethylen, C_2H_4	333 350	317 980	+ 15 370
Propylen, C_3H_6	492 740	476 680	+ 16 060
Isobutylen, C_4H_8	650 620	635 380	+ 15 240
Isoamylen, C_5H_{10}	807 630	794 080	+ 13 550
Diallyl, C_6H_{10}	932 820	900 250	+ 16 285 × 2

Bedeutet endlich w die Arbeitsmenge, welche nöthig ist, um eine dreifache Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen zu lösen, so wird für einen Kohlenwasserstoff $C_a H_{2b}$ mit je dreifachen Bindungen. III. $f C_a H_{2b} = ax + by + 580 \text{ cal.} + \gamma \; (3v - w_3)$. Das Experiment liefert $3v - w_3 = 43\,922$ cal., wodurch ein Vergleich zwischen Beobachtung und Berechnung sich folgendermaſsen stellt:

Verbrennungswärme:

	gefunden	ber. nach I.	Differenz
Acetylen, C_2H_2	310 050	265 450	44 600
Allylen, C_3H_4	467 550	424 150	43 400
Dipropargyl, C_6H_6	882 880	795 190	43 845 × 2

Thomsen betonte noch besonders, in Rücksicht auf die Angriffe, die Seine Untersuchungen in letzter Zeit wegen ihrer gewagten hypothetischen Grundlagen erfahren haben [1]), daſs diese Beziehungen direct aus Beobachtungen abgeleitet sind, ohne jede andere hypothetische Grundlage, als die Annahme von der Gleichwerthigkeit der vier Kohlenstoffvalenzen.

Berthelot und Vieille [2]) gaben Details über die Ausführung von Bestimmungen der *Verbrennungswärme organischer Verbindungen* mittelst der *calorimetrischen Bombe* [3]). Die Vor-

[1]) Dieser JB. S. 246 f. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 10, 433; Compt. rend. 105, 875. — [3]) JB. f. 1884, 204.

theile der neuen Methode bestehen hauptsächlich in deren allgemeiner Anwendbarkeit, Reduction der erforderlichen Wägungen auf eine einzige, Abkürzung der Zeitdauer des Versuches, Einfachheit der Handhabung und Vollständigkeit der Verbrennung. Die Bestimmung des *Wasserwerthes* des *Apparates* kann entweder erfolgen durch Berechnung aus der bekannten specifischen Wärme der einzelnen Bestandtheile, oder durch Verbrennung verschiedener Quantitäten derselben Substanz und Combination der so erhaltenen Gleichungen (? *C. K*), oder nach der Mischungsmethode durch Zufügen heifsen Wassers zu der in Wasser von bekannter Temperatur befindlichen Bombe. Die beigefügten Verbrennungsergebnisse sind bereits früher [1]) erwähnt worden.

Von F. Stohmann [2]) wird darauf hingewiesen, dafs bei *calorimetrischen Untersuchungen* die Temperatur des Calorimeterwassers stets oberhalb des Thaupunktes der umgebenden Luft liegen mufs, da eine, selbst geringe, *Bethauung* des *Calorimeters* zu erheblichen Fehlern Veranlassung geben kann.

J. Thomsen [3]) stellte vergleichsweise eine Anzahl von Beobachtungen des *Wärmewerthes organischer Körper* nach Berthelot und Vieille [4]) mit den entsprechenden Zahlen von Stohmann [5]) zusammen und fand, dafs die letzteren durchgängig um 1,6 bis 4,6 Proc. niedriger lagen als die ersteren. Er hält diese constant nach einer Richtung fallenden Abweichungen für principiell in der Verschiedenheit der angewandten Beobachtungsmethoden begründet.

Für die gröfsten dieser Differenzen wurde von F. Stohmann in einer Erwiderung [6]) eine Erklärung gegeben. Beim *Phenol* hatte Thomsen irrthümlicher Weise die Berthelot'sche Zahl für festes Phenol mit der Stohmann'schen für flüssiges verglichen, beim *Naphtalin* und *Anthracen* liegt die Ursache der Abweichung in der Flüchtigkeit der Substanzen, von denen leicht ein Theil durch den Gasstrom unverbrannt fortgeführt wird; beim *Milchzucker* dürfte verschiedener Wassergehalt der

[1]) JB. f. 1886, 225. — [2]) J. pr. Chem. [2] 35, 22 Anm. — [3]) Ber. 1886, 1758. — [4]) JB. f. 1886, 225, 226. — [5]) JB. f. 1884, 207. — [6]) Ber. 20, 2063.

Präparate eine Differenz der Versuchszahlen veranlafst haben. Bei Berücksichtigung dieser Umstände vermindern sich die Unterschiede der Vergleichszahlen auf 1,5 bis 2,8 Proc. Die streitigen Zahlen beabsichtigt übrigens Stohmann in nächster Zeit mittelst der Berthelot'schen Bombe zu controlliren.

Berthelot [1]) und Recoura gaben einige neue Bestimmungen von *Verbrennungswärmen*.

	Verbrennungswärme pro Mol.		Bildungswärme
	b. const. Druck	b. const. Vol.	
Glucose	677 200 cal.	677 200 cal.	+ 300 800 cal.
Chinon	659 020 „	659 020 „	+ 45 200 „
Benzoësäure	772 800 „	773 100 „	+ 92 200 „
Salicylsäure	734 990 „	734 990 „	

Von Berthelot und Louguinine [2]) wurden ferner gefunden:

	Verbrennungswärme pro Mol.		Bildungswärme
	b. const. Druck	b. const. Vol.	
Naphtalin	1242 700 cal.	1241 600 cal.	— 26 700 cal.
Cuminsäure	1237 700 „	1239 300 „	
Hydrochinon	684 900 „	685 240 „	+ 86 100 „
Pyrogallol	633 300 „	633 300 „	+ 137 700 „

Berthelot und Recoura [3]) suchten die thermischen Beziehungen zu verfolgen, die beim *Uebergange aus der Fettreihe in die aromatische Reihe* obwalten. Sie fanden folgende Verbrennungswärmen:

Substanz	Verbrennungswärme	
	pro Gramm	pro Mol. b. const. Vol.
Quercit, $C_6H_{12}O_5$	4330 cal.	710 100 cal.
Inosit, $C_6H_{12}O_6$	3703 „	666 500 „
Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$	4342 „	833 700 „

[1]) Compt. rend. **104**, 1571. — [2]) Daselbst S. 1574 und Bull. soc. chim. [2] **48**, 700. — [3]) Compt. rend. **105**, 141; Bull. soc. chim. [2] **48**, 697.

Hieraus lassen sich die *Uebergangswärmen* für folgende Processe ableiten:

$C_6H_{12}O_5 + O = C_6H_{12}O_6$ . . . . entwickelt 43 300 cal.
Quercit Inosit

$C_6H_{12}O_5 + CH_2O_2 = C_7H_{12}O_6 + H_2O$ „ 53 900 „
Quercit, Ameisensäure, Chinasäure

$C_6H_{12}O_6 = C_6H_4O_2 + 4H_2O$ . . „ 9 700 „
Inosit Chinon

$C_6H_{12}O_5 = C_6H_6O_2 + 3H_2O$ . . „ 24 900 „
Quercit Hydrochinon

$C_7H_{12}O_6 = C_7H_6O_3 + 3H_2O$ . . „ 98 700 „

Es ist besonders bemerkenswerth, dafs, wie aus diesen Zahlen hervorgeht, der mittelst Wasserentziehung erfolgende Uebergang eines Körpers der *Fettreihe* in einen solchen der *aromatischen Reihe* mit *Wärmeentbindung* verknüpft ist, während die gewöhnlichen Dehydratationen regelmäfsig unter Wärmebindung erfolgen. Bei ersterem Uebergange findet also ein Energieverlust statt, womit die grofse Stabilität des neugebildeten Kohlenstoffringes im Einklange steht.

Von Neuem [1]) veröffentlicht wurden die Berthelot'schen Bestimmungen der *Verbrennungs- und Bildungswärme fester Kohlenwasserstoffe* [2]).

F. Stohmann [3]) hat in Anschlufs an Seine frühere [4]) Polemik gegen Thomsen Verbrennungen von *Aethyläther* in freiem Sauerstoff ausgeführt, um weitere Belege für Seine Behauptung beizubringen, dafs bei Vermeidung von Wärmeübertragung auf das Calorimeter durch Thomsen's Universalbrenner Seine und Thomsen's Methode übereinstimmende Zahlen liefern. Die Versuche ergaben als *Verbrennungswärme des* flüssigen *Aethyläthers* pro Gramm-Molekül 651 570 cal., für Aetherdampf 660 175 cal., während Thomsen die entsprechenden Werthe zu 652 830 cal. und 659 600 cal. fand. Bei Ausschlufs des durch Stohmann gerügten Fehlers der Thomsen'schen Bestimmungen geben mithin die Methoden beider Forscher wesentlich identische Resultate.

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 47, 863. — [2]) JB. f. 1886, 225. — [3]) J. pr. Chem. [2] 35, 136. — [4]) JB. f. 1886, 223.

Derselbe[1]) bestimmte ferner im Verein mit P. Rodatz und H. Herzberg die *Verbrennungswärme* einer Anzahl von *Aethern* der *Phenolreihe*. Die Detailzahlen der Versuche sind in einer ausführlichen Tabelle beigegeben. Es wurden folgende Mittelwerthe erhalten:

Substanz	Verbrennungswärme pro Gramm-Molekül	Bildungswärme für C = 94 cal., H_2 = 69 cal.
Phenylmethyläther, $C_6H_5-OCH_3$ . .	901 282 cal.	32 718 cal.
Phenyläthyläther, $C_6H_5-OC_2H_5$ . .	1 057 225 „	39 775 „
Phenylpropyläther, $C_6H_5-OC_3H_7$ . .	1 213 426 „	64 574 „

Die höheren Phenoläther konnten nicht in genügender Reinheit erzielt werden. Von Aethern der homologen Phenole wurden untersucht:

	Verbrennungswärme pro Gr.-Mol.	Bildungswärme
Metakresylmethyläther, $C_7H_7-OCH_3$	1 057 252 cal.	39 748 cal.
Parakresyläthyläther, $C_7H_7-OC_2H_5$	1 213 120 „	46 880 „
Metaxylylmethyläther, $C_8H_9-OCH_3$	1 213 664 „	46 336 „
Paraxylyläthyläther, $C_8H_9-OC_2H_5$	1 368 850 „	54 150 „
Thymylmethyläther, $C_{10}H_{13}-OCH_3$	1 524 571 „	61 429 „
Thymyläthyläther, $C_{10}H_{13}-OC_2H_5$	1 680 142 „	68 858 „
Dimethylresorcin (flüssig), $C_6H_4(O-CH_3)_2$ . . .	1 022 966 „	74 034 „
Dimethylhydrochinon (fest), $C_6H_4(O-CH_3)_2$ . .	1 015 076 „	81 924 „

Aus diesen Werthen folgt wie früher[2]) für die Gleichung $x = -H + CH_3 : x = 155\,900$, gleichgiltig an welcher Stelle das Methyl eintritt; entsprechend steigt für den Eintritt jeder Methylgruppe die Bildungswärme der Verbindung um 7100 cal. Der Wärmewerth der Methylgruppen ergiebt sich mithin constant für Phenoläther, Alkylalkohole[3]) und Phenole[4]). Ein Vergleich der Wärmewerthe des Phenylmethyläthers und des Dimethylresorcins mit dem des flüssigen Benzols[5]) (= 779 530 cal.),

[1]) J. pr. Chem. [2] 35, 22. — [2]) J. pr. Chem. [2] 34, 326 (1886). — [3]) JB. f. 1885, 197. — [4]) J. pr. Chem. [2] 34, 326. — [5]) JB. f. 1886, 223.

sowie des Dimethylresorcins mit Phenylmethyläther ergiebt übereinstimmend für $x = - H + O\text{-}CH_3 : x = 12700$ cal. Ferner zeigt sich wieder, wie früher [1]) wiederholt bemerkt, dafs isomere, chemisch ähnlich zusammengesetzte Körper, wie Phenyläthyl- und Kresylmethyläther etc., gleichen Wärmewerth besitzen, wogegen nicht gleich sind die Wärmewerthe der Phenole und der isomeren Phenoläther. — Für die Bildung der *Phenoläther* aus den Phenolen und Alkoholen durch Wasserabspaltung ergiebt sich ziemlich gleichmäfsig — 6720 cal.; ein ähnlicher Werth folgt bei Berücksichtigung des Aggregatzustandes aus den Zahlen für die Aether der Dioxybenzole.

Dieselben [2]) haben ferner die *Verbrennungswärme der Homologen des Benzols* bestimmt, betrachten jedoch die Versuchsresultate wegen der schwierigen Reinigung der Präparate nur als angenäherte; die Werthe sind zugleich theoretisch berechnet worden, einmal vom Benzol ausgehend nach der Gleichung $x = - H + CH_3 + 156000$ cal., ferner von den flüssigen Phenolen [3]) aus: $x = - H + OH + 53600$ cal., endlich von den Phenoläthern [4]) aus: $x = - H + O\text{-}CH_3 - 121700$ cal. Eine Zusammenstellung dieser drei sehr nahe übereinstimmenden Berechnungen mit den Versuchsresultaten ergiebt:

	Berechnung cal.	Beobachtung cal.	Berechnungswerthe = 100
Benzol	779 500	779 500	100
Toluol	935 600	933 800	99,81
Xylole	1 091 400	1 084 200	99,34
Cumole	1 247 700	1 251 700	100,32
Cymole	1 404 800	1 401 600	99,77

Die Verfasser sind geneigt, die berechneten Werthe für richtiger zu halten, als die beobachteten [Druckfehler im Orig.: S. 42, Z. 2 v. u. lies: „die letzteren“ statt „die ersteren“ (*C. K.*)].

Dieselben [5]) haben ferner Bestimmungen des Wärmewerthes der *Benzoylverbindungen* angestellt. Die Verbrennungswärme der Benzoësäure hat sich nach neuen Bestimmungen durch Verbrennen

---

[1]) JB. f. 1886, 224. — [2]) J. pr. Chem. [2] 35, 40. — [3]) JB. f. 1886, 224. — [4]) Dieser JB. S. 253. — [5]) J. pr. Chem. [2] 36, 1.

im freien Sauerstoff zu 770467 cal. pro Gramm-Molekül ergeben, während früher [1]) nach der Kaliumchloratmethode 766282 cal. gefunden wurde. Weiter wurde bestimmt:

Substanz	Verbrennungswärme pro Molekül	Bildungswärme
Benzoësäureanhydrid	1 556 185 cal.	104 815 cal.
Benzaldehyd	841 746 „	23 254 „
Benzylalkohol	895 267 „	38 733 „
Benzoësäure-Methyläther	943 976 „	84 024 „
Benzoësäure-Aethyläther	1 099 307 „	91 693 „
Benzoësäure-Propyläther	1 255 010 „	98 990 „
Benzoësäure-Isobutyläther	1 411 972 „	105 028 „
Benzoësäure-Amyläther	1 470 048 „	„
Benzoësäure-Phenyläther	1 505 196 „	61 804 „
Benzoësäure-p-Kresyläther	1 660 990 „	69 010 „
Benzoësäure-o-Xylenyläther	1 815 232 „	77 768 „
Benzoësäure-Pseudocumyläther	1 968 760 „	87 240 „
Benzoësäure-Thymyläther	2 128 520 „	90 480 „
Benzoësäure-Resorcyläther	2 238 402 „	124 598 „

Hieraus ergeben sich folgende Beziehungen: Der Uebergang von Benzol zu Benzoësäure entspricht — 9000 cal., von Toluol zu Benzylalkohol 40200 cal., übereinstimmend mit früheren [2]) Werthen für die Ersetzung von Wasserstoff einer Methylgruppe durch Hydroxyl. Benzylalkohol geht in Benzaldehyd über mit einer Wärmetönung von — 53521 cal., Benzaldehyd (flüssig) in Benzoësäure (fest) mit — 71300 cal.; die Anhydridbildung der Benzoësäure beansprucht — 15251 cal. Die Bildung der Alkyläther aus Benzoësäure und Alkoholen absorbirt 4740 cal., die der Phenoläther aus Benzoësäure und Phenolen 10833 cal. Beides sind mithin endotherme Processe, und zwar entspricht dem größeren Wärmeverbrauch des letzteren die schwierige, nicht direct zu erzielende Bildungsweise der Säurephenoläther. — In einer weiteren Abhandlung weist F. Stohmann [3]) darauf hin, daß die nach Seiner Methode gefundenen *Verbrennungswärmen* trotz ihrer Abweichungen von den von Berthelot und dessen Mitarbeitern gefundenen Zahlen unter einander zu wesentlich

[1]) JB. f. 1884, 208. — [2]) J. pr. Chem. [2] 33, 472. — [3]) Daselbst 36, 131.

denselben Beziehungen führen, wie sie sich aus letzteren ergeben. Dies wird an den Gruppen des *Stärkemehls*, *Rohrzuckers*, *Traubenzuckers* und *Mannits* nachgewiesen. Nur für die alkoholische Gährung weichen die Resultate beider Beobachter wesentlich von einander ab, indem sich für diesen Procefs berechnet:

	Berthelot	Stohmann
$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2$ . . .	+ 29000 cal.	+ 12700 cal.

Weiter wird in einer Tabelle gezeigt, dafs die Bestimmungen von Verbrennungswärmen im freien Sauerstoff mit den nach der Kaliumchloratmethode erhaltenen Zahlen sehr nahe übereinstimmen, während die mittelst der Berthelot'schen Bombe erhaltenen Werthe etwas höher liegen, doch so, dafs wiederum aus den verschiedenen Reihen sich dieselben allgemeinen Relationen ergeben, wie sie nach ersteren Methoden sich herausstellen.

W. Louguinine[1]) bestimmte die *Verbrennungswärmen* einiger *Fettsäuren* mit folgenden Resultaten:

Substanz	Verbrennungswärme	
	pro Gramm	pro Molekül
Caprylsäure	7907,6 cal.	1138694 cal.
Nonylsäure	8147,8 „	1287352 „
Laurinsäure	8798,6 „	1759720 „
Myristinsäure	9042,6 „	2061712,8 „
Palmitinsäure	9264,8 „	2371788,8 „

Die Zahlen stimmen mit den entsprechenden Ermittelungen von Stohmann[2]) sehr nahe überein. Für einige *Glyceride* wurden folgende Werthe gefunden:

	pro Gramm	pro Molekül
Trilaurin	8945,8 cal.	5707420 cal.
Trimyristin	9143,9 „	6601895,8 „

Die Bildung dieser Glyceride aus Säure und Glycerin erfolgt endotherm und schliefst sich der Aetherbildung aus Fettsäuren und einatomigen Alkoholen an. — Weiter werden einige

[1]) Ann. chim. phys. [6] 11, 220. — [2]) JB. f. 1884, 207.

Modificationen des Verbrennungsapparates, besonders die Zündung mittelst Inductionsfunkens beschrieben.

Berthelot hat Seine[1]) Arbeit über *Verbrennungs- und Bildungswärme* der *Zucker*, *Kohlehydrate* etc. auch an einem anderen[2]) Orte erscheinen lassen.

Scheurer-Kestner und Meunier-Dolfus[3]) bestimmten die *Verbrennungswärme* einer von Ihnen analysirten *englischen Steinkohle*. Die erhaltenen Werthe stimmen nur ungenügend mit dem aus der Zusammensetzung berechneten Werthe überein, wie er sich nach verschiedenen Methoden ergeben würde; die Abweichungen betragen bis zu 10 Proc. Zur Bestimmung der praktisch verwerthbaren Wärme wurde die Kohle auf dem Herde eines Dampfkessels mit gufseiserner Röhrenheizung, System Green, verbrannt; es wurden so ca. 83 Proc. der Verbrennungswärme im gebildeten Wasserdampf und den Verbrennungsgasen wiedergefunden, der Verlust durch Strahlung wurde nach besonderen Versuchen auf ca. $4^1/_2$ Proc. geschätzt; für das Fehlen von ca. $12^1/_2$ Proc. konnte eine genügende Erklärung nicht gefunden werden.

Van't Hoff und Deventer[4]) haben Ihre frühere[5]) Untersuchung über die *Umwandlungstemperatur* bei chemischer Zersetzung, zugleich mit einigen im nächsten Referate zu erwähnenden Beobachtungen im Zusammenhange mitgetheilt.

J. H. van't Hoff[6]) theilte in einer weiteren Untersuchung über den sogenannten *Uebergangspunkt*[7]) Beobachtungen mit über die Erniedrigung der *Umwandlungstemperatur* des *Astrakanits* durch Chlornatrium. Ein Gemisch äquivalenter Mengen von Glaubersalz, Magnesiumsulfat und Chlornatrium schmilzt bereits bei 15° unter Contraction und Bildung von monohydratischem Natriumsulfat; bleibt jedoch die Masse einige Zeit geschmolzen, so scheidet sich unter Volumenzunahme Astrakanit aus und es steigt die ausgeschiedene Wassermenge von 9 auf 13 Mol. Ist

---

[1]) JB. f. 1886, 226. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 47, 867. — [3]) Compt. rend. 105, 1251. — [4]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 165. — [5]) JB. f. 1886, 231. — [6]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 6, 36. — [7]) JB. f. 1886, 231.

aber dieser Punkt erreicht, so findet das Erstarren und die Rückbildung des ursprünglichen Salzgemisches erst unterhalb 5° statt. In der Technik scheint es bereits früher bekannt gewesen zu sein, dafs man bei Verarbeitung der Chlornatrium und Magnesiumsulfat enthaltenden Laugen auf *Glaubersalz* die Krystallisationstemperatur unterhalb 5° fallen lassen mufs, wenn sich nicht statt Glaubersalz Astrakanit ausscheiden soll.

Derselbe[1]) knüpfte hieran noch eine weitere Arbeit speciell über den Schmelzpunkt von *Glaubersalz*gemischen. Er fand, zusammen mit Deventer, dafs $MgSO_4 . 7 H_2O + Na_2SO_4 . 10 H_2O$ bei 26°, $Na_2SO_4 . 10 H_2O + MgSO_4 . 7 H_2O + 2 NaCl$ bei 15° schmilzt. Dabei zeigten Versuche mit dem von Frowein[2]) angegebenen Tensimeter, dafs beim Schmelzpunkte die Spannung des Krystallwassers im Glaubersalz gleich derjenigen der gesättigten Lösung des schmelzenden Salzgemisches war; darüber ist sie gröfser, darunter kleiner. Glaubersalz zeigt, entsprechend der Thatsache, dafs es beim Schmelzen in ein wasserärmeres Salz, $Na_2SO_4 . H_2O$, übergeht, bei seinem Schmelzpunkte, 32,7°, Gleichheit der Spannung seines Krystallwassers und derjenigen der concentrirten Lösung.

L. Th. Reicher[3]) fand bei einer Untersuchung der *Umwandlungstemperatur*[4]) des *Kupfercalciumacetats*, dafs dieses blaugefärbte Salz oberhalb 76,2 bis 78° in ein Gemisch von grünem Kupferacetat, weifsem Calciumacetat und Wasser zerfällt; unterhalb jener Temperatur findet wieder langsame Rückbildung des Doppelsalzes aus den Componenten statt. Beim Eintritt der Zersetzung macht sich zugleich eine Volumverminderung von 340,1 auf 323,4 wahrnehmbar. — Im Anschlufs an letztere Erscheinung stellte J. H. van't Hoff[5]) Versuche über die *Zersetzung* dieses Doppelsalzes *durch Druck* an und fand, dafs in der That unter einem Drucke von 600 Atmosphären bereits bei 16° eine Spaltung des Doppelsalzes in seine Componenten stattfindet.

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 11, 525 (Ausz. a. Maandbl. voor Natuurwetensch. 13, 93). — [2]) Dieser JB. S. 232. — [3]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 186, 221. — [4]) JB. f. 1886, 231. — [5]) Rec. trav. chim. Pays-Bas. 6, 91, 137.

H. Le Chatelier[1]) leitete aus dem Satze des chemischen Gleichgewichtes[2]) zweier zusammengehöriger Dissociationssysteme das Gesetz ab, daſs in den Fällen einer einfachen Dissociation der Quotient $\frac{L}{T}$ aus der *latenten Dissociationswärme*, gemessen bei der absoluten Dissociationstemperatur und bezogen auf die Verflüchtigung eines Molekulargewichtes der gasförmigen Körper, dividirt durch die absolute *Dissociationstemperatur* eine constante Gröſse sei. Dieses Gesetz ist jedoch nur gültig für Dissociationssysteme, die bei gegebener Temperatur eine vollständig bestimmte Tension besitzen, wie z. B. Calciumcarbonat; auszuschlieſsen sind alle Fälle, in denen mehrere der reagirenden Körper in mit der Temperatur veränderlichen Proportionen gemischt sind, wie es beim Chlorhydrat, dem geschmolzenen Kupferoxyd, bei Lösungen von Gasen, Mischungen von Flüssigkeiten etc. der Fall ist. Die latenten *Reactionswärmen* lassen sich nun zwar bei hoher Temperatur nicht direct bestimmen, aber man kann sie aus den Dissociationsspannungen ableiten. Nach Messungen verschiedener Beobachter, die allerdings wegen der oft vorhandenen Trägheit in der Erreichung der vollen Dissociationsspannung theilweise nicht sehr genau sein dürften, ergiebt sich der Werth von $\frac{L}{T}$ gleich 0,023 mit einer Variabilität von ca. 10 Proc. Dieses Gesetz würde ein Analogon zu denen von Gay-Lussac und Faraday bilden:

Gay-Lussac . .	Mechanische Energie	= Druck × Volum.
Faraday	Elektrische „	= Elektromotorische Kraft × Elektricitätsmenge.
Le Chatelier .	Calorische „	= Absolute Temperatur × $\frac{L}{T}$.

W. Spring und J. H. van't Hoff[3]) berichteten über einen Fall der durch *Druck* bewirkten chemischen *Zersetzung* und zwar bei dem Doppelsalz von *Essigsaurem Calcium-Kupfer*, $(C_2H_3O_2)_2Ca \cdot (C_2H_3O_2)_2Cu \cdot 8H_2O$. Da die Bildung dieses Salzes von einer

[1]) Bull. soc. chim. [2] 47, 482. — [2]) JB. f. 1885, 18, 19. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] 13, 409; Zeitschr. phys. Chem. 1, 227.

Volumvergröfserung begleitet ist und da ferner oberhalb 75° die Dissociation desselben (unter Atmosphärendruck) eintritt [1]), so kann hierbei der Zustand der Zersetzung leicht festgestellt werden, zumal das danach sich abscheidende Wasser [Zerfall in $(C_2H_3O_2)_2Ca . H_2O + (C_2H_3O_2)_2Cu . H_2O + 6 H_2O$] die Masse völlig verflüssigt. Bringt man das Doppelsalz im fein gepulverten Zustande unter einen Druck von 6000 atm. bei einer Temperatur von 16°, so entsteht eine krystallinische Masse vom Aussehen des Marmors; erhöht man indefs unter gleichem Druck die Temperatur, so verflüssigt sich bei 40° das Doppelacetat zu drei Vierteln, während bei 60° dasselbe zu einem völligen Brei wird. Da die Druckwirkung selbst nur eine kaum nennenswerthe Temperaturerhöhung hervorzubringen vermag, so ist klar, dafs die Verflüssigung des Salzes unterhalb 75° (der *Uebergangstemperatur*) lediglich dem Drucke zuzuschreiben, mithin dieser die Ursache der *Dissociation* ist. — Die Anwendung eines gröfseren Druckes als des oben angegebenen schien zu zeigen, dafs auch bei gewöhnlicher Temperatur *allmählich* (in über 100 Stunden) eine Zersetzung des Acetats stattfinden kann.

Zwei Aufsätze von Müller-Erzbach [2]), betitelt: Geschwindigkeit der *Dissociation* und Messung der begleitenden *Dampfspannung*, enthalten wesentlich Polemisches gegen die von Lescoeur [3]) wiederholt aufgestellte Behauptung, dafs des Ersteren Methode der Spannungsmessung unsichere Resultate liefere. Die Einzelheiten lassen sich im Auszug nicht wiedergeben.

Derselbe [4]) theilt neue Belege für die *Abhängigkeit* der *chemischen Affinität* von der *Temperatur* mit. Sind t_1 und t_2 die Temperaturen, bei welchen ein gewässertes Salz und festes Wasser die gleichen Dampfspannungen ausüben, so nimmt nach den bisherigen Untersuchungen die ein Mafs für die Festigkeit der Krystallwasserbindung abgebende Differenz $t_1 - t_2$ mit steigender Temperatur ab, für wässerige Lösungen derselben Salze jedoch etwas zu. Auch für wässerige Schwefelsäure nimmt $t_1 - t_2$,

---

[1]) Vgl. JB. f. 1886, 232. — [2]) Ann. Phys. [2] 31, 75; ebendas. [2] 32, 313. — [3]) JB. f. 1886, 239; dieser JB. S. 264. — [4]) Ber. 1887, 1152.

nach Regnault's Bestimmungen berechnet, mit steigender Temperatur zu, und zwar schneller für stärkere Säure. Hieraus läfst sich erwarten, dafs z. B. krystallisirter Kupfervitriol und wässerige Schwefelsäure in einem geschlossenen Raume einem für jede Temperatur bestimmten Gleichgewichtszustande in Bezug auf gegenseitigen Wassergehalt zustreben müssen. In der That nimmt das Hydrat $CuSO_4 + (3 - 4^1/_2) H_2O$ aus Schwefelsäure von 1,418 specif. Gewicht im geschlossenen Raume bei 12° Wasser auf, giebt jedoch bei 50° an dieselbe Wasser ab. Mit Säure vom specif. Gewicht 1,427 liegen die Verhältnisse ähnlich, der Inversionspunkt befindet sich dann bei 32°.

J. Thomson [1]) stellte Versuche an über die *Dissociation von Jod und Brom* durch den elektrischen Funken. Er fand, dafs Jod durch denselben andauernd eine ebenso starke Dissociation erleidet, als V. Meyer [2]) durch Erhitzen auf 1570° erreichen konnte. Brom scheint durch den elektrischen Funken auf Momente gleichfalls dissociirt zu werden, aber die getrennten Atome vereinigen sich sofort wieder.

A. Potilitzin [3]) hat die *Geschwindigkeit* der *Zersetzung* von *chlorsaurem*, *überchlorsaurem* und *bromsaurem Baryum* durch Wärme gemessen. Zu dem Ende wurden Röhrchen mit dem entsprechenden Salz (0,5 bis 1,5 g) innerhalb einer Wood'schen Legirung auf die Zersetzungstemperatur erhitzt. Bei dem chlorsauren Baryum beginnt dieselbe bei 300° und endigt bei 400°; zwischen 370 bis 400° erfolgt sie nach der Gleichung: $2 Ba(ClO_3)_2 = BaCl_2 + Ba(ClO_4)_2 + 2 O_2$. Bis 310° ist die *Dissociation* äufserst langsam; sie beträgt etwa 0,2 Proc. innerhalb $1^1/_3$ Stunden; zwischen 378 bis 383° entwickelten sich innerhalb 3 Stunden 10 Minuten 11,09 Proc. Sauerstoff; in Pausen von 10 Minuten anfangs etwas zunehmend (von 1,05 bis 1,34 Proc.), sodann abnehmend (von 0,62 bis 0,01). Fast gleiche Mengen wurden frei zwischen 403 und 405° (11,19 Proc.), sowie auch in gleicher Weise; die Grenze war aber schon nach 1 Stunde 47 Minuten

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 42, 343; Chem. News 55, 252. — [2]) JB. f. 1879, 49 f. — [3]) Ber. (Ausz.) 1887, 769; Chem. Centr. 1887, 1218 (Ausz.).

erreicht. Bei diesen Versuchen ergab sich der Schmelzpunkt des Chlorats als zwischen 300 und 400° gelegen. Das *Baryumperchlorat*, das nach Ihm die Zusammensetzung $Ba(ClO_4)_2 . 3H_2O$ zeigt, verliert 2 Mol. Wasser beim Stehen über Schwefelsäure im feingepulverten Zustande in Zimmertemperatur, das dritte bei 100°. Es ist nur im unreinen Zustande (bei einem Gehalt von freier Ueberchlorsäure) und zwar erheblich hygroskopisch, sonst nicht. Seine Zersetzung beginnt bei 400° unter Entbindung von 0,09 Proc. Sauerstoff nach 70 Minuten; völlig findet sie statt bei 460°, innerhalb welcher Temperatur sich 38,30 Proc., d. h. die Gesammtmenge (berechnet 38,09 Proc.) Sauerstoff während 8 Stunden 49 Minuten entbunden hatte, und zwar in einer derjenigen des Chlorats gleichkommenden Geschwindigkeit. Ueber die Zersetzung des *Baryumbromats*, $Ba(BrO_3)_2 . H_2O$, welches sein Krystallisationswasser im trockenen Luftstrome bei 170° verliert, ist zu sagen, dafs dieselbe bei 260 bis 265° beginnt, bei 300 bis 305° sich heftiger (unter starkem Knistern und Abgabe von Bromdämpfen) fortsetzt und später gleichmäfsig und ruhig wird. Bei 280° wurden während je 20 Minuten anfangs 0,39 bis 1,44 Proc., sodann 0,93 bis 0,09 Proc. Sauerstoff abgegeben; bei 298° stieg der Verlust von 1,79 bis 9,38 Proc.; bei 300° sogar innerhalb 10 Minuten von 1,19 bis auf 11,39 Proc., um dann wieder auf 0,59 Proc. zu sinken. Hiernach ist der Zersetzungsvorgang dieses Salzes wesentlich ein anderer als der des Chlorats und Perchlorats, da derselbe nicht wie bei diesen einmal, sondern zweimal eine Steigerung erfährt; welche Erscheinung nach Ihm darauf zurückzuführen ist, dafs das Bromat beim Erhitzen in zwei *isomere* Salze, nämlich $BaO_2(\overset{v}{Br}O_2)_2$ und $Ba(\overset{vii}{Br}O_3)_2$ zerfällt.

Müller-Erzbach hatte [1]) als Mafs für die *chemische Anziehung des Krystallwassers* in Salzen das Product aus der specifischen Wärme des Eises, 0,502, und der Zahl der Wärmegrade, um welches unverbundenes Wasser von der Versuchstemperatur an abzukühlen ist, damit es eine mit den des gebundenen gleiche Spannung erhält, hingestellt. Seine früheren Untersuchungen [2])

---

[1]) JB. f. 1884, 229. — [2]) JB. f. 1885, 74, 213.

führten zu dem Satze, dafs die chemische Anziehung für gleiche Temperaturintervalle bei unveränderter Wärmecapacität von der Temperatur unabhängig sei. Damit standen Bestimmungen von *Dissociationsspannungen des phosphorsauren Natriums*, die Debray [1]) ausgeführt hatte, in Widerspruch. Müller-Erzbach hat nun nach Seiner Methode der Spannungsmessung [2]) dieses Salz von Neuem [3]) untersucht und findet mit Seiner Theorie übereinstimmende Zahlen. Den Grund der Abweichungen der Debray'schen Zahlen vermuthet Er in der Neigung des Salzes zur Ueberschmelzung, in Aenderungen der specifischen Wärme des geschmolzenen Salzes und seiner Unfähigkeit, geringe Beträge von überschüssigem Wasserdampf aus der umgebenden Atmosphäre wieder aufzunehmen.

Weiter verfolgte Derselbe [4]) nach Seiner Methode die *Dissociation des Bleiacetates und des unterschwefligsauren Natrons.* Bei ersterem verdunstete die ganze Menge des Krystallwassers mit annähernd gleicher Spannung; es sind also im Acetat $PbC_4H_6O_4 . 3H_2O$ alle drei Krystallwassermoleküle gleichartig gebunden; die relative Spannung betrug 0,32 bis 0,38. Dagegen zeigte das unterschwefligsaure Natron bei einem Krystallwassergehalt von 2 bis 5 Mol. die relative Spannung 0,26 bis 0,28, bei weniger als 2 Mol. nur 0,08 bis 0,12; seine Formel wäre mithin $\frac{Na_2S_2O_3 + 2H_2O}{+ 3H_2O}$ zu schreiben. Durch Erhitzen über 71° schnell entwässertes und dann an feuchter Luft wieder mit Wasser verbundenes Salz scheint jedoch eine molekulare Veränderung erfahren zu haben, da es seine fünf Wassermoleküle ohne Aenderung der relativen Spannung abgiebt, dieselben also gleich stark gebunden enthält.

Derselbe [5]) berichtete über Seine Messungen von *Dissociationsspannungen des Chlorbaryums.* Er fand folgende Dampftensionen für verschieden gewässertes Salz sowie bei 100°:

---

[1]) JB. f. 1868, 75. — [2]) JB. f. 1884, 229; f. 1885, 213. — [3]) Ber. 1887, 137. — [4]) Daselbst S. 2974. — [5]) Compt. rend. 104, 1511.

Gesättigte Lösung	ca. 66,4 cm
$BaCl_2 . 3H_2O$ (krystallisirt)	„ 62,0 „
$BaCl_2 . 1,90H_2O$ (verwittert)	„ 62,6 „
$BaCl_2 . 1,20H_2O$ „	„ 61,5 „
$BaCl_2 . 0,94H_2O$ (stark verwittert) . .	„ 27,2 „
$BaCl_2 . 0,18H_2O$ (fast entwässert) . .	„ 27,0 „

Chlorbaryum bildet mithin, wie schon Thomsen angegeben hat, zwei *Hydrate*, $BaCl_2 . 2H_2O$ und $BaCl_2 . H_2O$. — In feuchter Luft nimmt jedoch $BaCl_2 . 2H_2O$ bei Temperaturen unter 10° noch Wasser auf, ohne feucht zu werden; bei 10° zeigt es dann einen Dissociationsdruck von 0,75 cm, wogegen $BaCl_2 . 2H_2O$ noch nicht 0,27 cm ergiebt. Lescoeur glaubt, dafs dabei $BaCl_2 . 6H_2O$ gebildet werde, da, wie Lefebvre[1]) beobachtete, aus übersättigten Chlorcalciumlösungen durch krystallisirtes Chlorbaryum ein Hydrat $CaCl_2 . 6H_2O$ zum Auskrystallisiren gebracht wird.

Derselbe[2]) fand bei Untersuchung des *Dissociationsdruckes der krystallisirten Oxalsäure*, dafs derselbe bei 45° fast constant 1,06 mm beträgt, so lange sie überhaupt noch Wasser enthält; es existirt mithin kein niedrigeres Hydrat, als $C_2H_2O_4 . 2H_2O$. Dagegen scheint sich noch ein höheres *Hydrat*, vermuthlich $C_2H_2O_4 . 4H_2O$, bilden zu können, da die krystallisirte Säure bei 5° noch langsam Wasserdampf aufnimmt, ohne feucht zu werden. Auf Grund dieser Ergebnisse wird vorgeschlagen, die zu alkalimetrischen Zwecken dienende krystallisirte Oxalsäure unter einer Glasglocke über Schwefelsäure von 53° B. aufzubewahren; sie soll dann ganz constant 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

M. H. Lescoeur[3]) vertheidigt Sich gegen einen Artikel von Müller-Erzbach[4]), worin Er von Diesem beschuldigt wird, von M.-E. erhaltene Resultate über die *Dissociation des Kupfervitriols* als neu veröffentlicht und falsch interpretirt zu haben, indem Er Seine mehrfach aufgestellte[5]) Behauptung wiederholt, dafs die von M.-E. studirte Geschwindigkeit der Dissociation keine ein-

---

[1]) Vergl. JB. f. 1870, 308. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 11, 431; Bull. soc. chim. [2] 48, 112; Compt. rend. 104, 1799. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 47, 377. — [4]) Dieser JB. S. 260. — [5]) Bull. soc. chim. [2] 47, 30; JB. f. 1886, 239.

fachen Constanten liefere und die erhaltenen Resultate nicht identisch seien mit den Ergebnissen der barometrischen Methode.

L. T. Reicher[1]) mafs die Volumvergröfserung bei dem sogenannten *Uebergangspunkt* (der *Dissociation*) von *essigsaurem Kupfer-Calcium*[2]) genauer. Zwischen 76,2 und 78° (der Umwandlungs-Uebergangstemperatur) beträgt das Volum eines Grammmolekül Salzes 340,1 ccm, während sich aus den Bestandtheilen dasselbe zu 323,4 ccm berechnet. Die Volumvergröfserung ist also ziemlich erheblich. Ferner constatirte Er, im Anschlufs an die Versuche von Spring und van't Hoff[3]), dafs bei 16° ein Druck von 600 atm. zur Zersetzung des Salzes führt.

S. Arrhenius[4]) lieferte Betrachtungen über die *Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe.* Van't Hoff hatte folgende Verallgemeinerung des Avogadro'schen Gesetzes ausgesprochen: „Der Druck, welchen ein Gas bei einer gegebenen Temperatur ausübt, wenn eine bestimmte Anzahl von Molekeln in einem bestimmten Volumen verbreitet ist, ist gleich dem osmotischen Druck, den unter denselben Umständen ein in irgend einer Flüssigkeit gelöster Körper ausübt.“ Diesem Gesetz war auf Grund experimenteller Untersuchungen nur eine beschränkte Gültigkeit zuerkannt worden. Arrhenius versucht seine Allgemeingültigkeit nachzuweisen unter der Annahme, dafs in verdünnten Lösungen ein grofser Theil der Moleküle des gelösten Körpers dissociirt sei. Als „active Moleküle“ hatte Er früher solche bezeichnet, deren Jonen in ihren Bewegungen von einander unabhängig sind, als „inactive“ solche, deren Jonen mit einander verbunden sind. Der „Activitätscoëfficient“ α ist dann das Verhältnifs zwischen der Anzahl der activen und der Summe der activen und inactiven Moleküle. Dann läfst sich für van't Hoff's Coëfficienten i, d. h. den Quotienten zwischen dem von einem Körper thatsächlich ausgeübten osmotischen Drucke und demjenigen, welchen er ausüben würde, wenn er aus lauter inactiven Molekeln bestände, die Formel ableiten: $i = 1 + (k - 1)\alpha$,

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 6, 356 (Ausz.). — [2]) Vgl. JB. f. 1886, 231 f. (van't Hoff und Deventer). — [3]) Dieser JB. S. 259. — [4]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 631.

in welcher k die Anzahl der Jonen repräsentirt, in die sich jedes active Molekül spaltet. Andererseits läfst sich i aus den Raoult'schen[1]) Versuchen zu $t/18{,}5$ berechnen, wenn t die durch Auflösung eines Grammmoleküls des gegebenen Körpers in einem Liter Wasser verursachte Gefrierpunktserniedrigung ist. Es wurden nun in einer Tabelle die nach beiden Formeln für i sich ergebenden Werthe bei einer Reihe von Körpern verglichen, wobei α aus Versuchen von Kohlrausch[2]), Ostwald[3]), Grotrian[4]) und Klein[5]) erhalten worden war. Die Uebereinstimmung ist im Ganzen befriedigend. — Unter der Annahme, dafs die Moleküle gelöster Körper in verdünnten Lösungen eine weitgehende Dissociation erfahren, erweisen sich die meisten Eigenschaften der verdünnten Lösungen als additiver Natur, d. h. diese Eigenschaften, ziffernmäfsig ausgedrückt, können als Summe von Eigenschaften der Theile der Lösung angesehen werden. Es werden daraufhin die Neutralisationswärmen in verdünnten Lösungen, das specifische Volumen und specifische Gewicht, das specifische Brechungsvermögen, die Capillaritätserscheinungen, das elektrische Leitungsvermögen und die Erniedrigung des Gefrierpunktes unter diesem Gesichtspunkte betrachtet. Bezüglich der näheren Ausführungen sei auf das Original verwiesen.

Elektrisch-chemische Untersuchungen.

G. Lippmann[6]) macht in einer Erörterung der *Dimensionsformeln der Elektricität* und ihrer physikalischen Bedeutung darauf aufmerksam, wie inexact es sei zu sagen, dafs eine elektrische Capacität eine Länge, der Widerstand eine Geschwindigkeit *ist*. Die Dimensionsformel besagt vielmehr, dafs man nur eine Länge zu messen braucht, um eine Capacität zu bestimmen

---

[1]) JB. f. 1885, 98. — [2]) JB. f. 1879, 137; f. 1885, 271. — [3]) JB. f. 1885, 11; dieser JB. S. 310 f. — [4]) JB. f. 1883, 215. — [5]) JB. f. 1886, 269. — [6]) Compt. rend. 105, 638.

und nur eine Geschwindigkeit, um einen Widerstand auszuwerthen; damit ist die physikalische Bedeutung der beiden Begriffe keineswegs genugsam charakterisirt.

J. Spiess[1]) gab eine Beschreibung der auf einer Wasserfläche gleitenden *elektrischen Funken.*

E. Villari[2]) theilte Beobachtungen über das *Emissionsvermögen der elektrischen Funken* und ihr verschiedenes Aussehen in einigen Gasen mit.

G. A. Liebig's[3]) Messungen über die zur *Erzeugung von Funken* in Luft und anderen Gasen erforderliche elektromotorische Kraft sind von speciell physikalischem Interesse.

E. Semmola[4]) hat Versuche über die *Erwärmung der Spitzen durch die Entladung* angestellt.

Die Abhandlungen von A. von Obermayer und M. von Pichler[5]) über die Einwirkung der Entladung hochgespannter *Elektricität* auf feste, in der Luft suspendirte Theilchen und über die Entladung der Elektricität aus Spitzen betreffen Versuche über das *Niederschlagen von Rauch mittelst Büschelentladungen, elektrische Staubfiguren*, Entladungen zwischen Spitzen und Drahtnetze u. s. w., und enthalten eine Ausführung der Beziehungen zwischen derartigen Entladungen und den Wirkungen der Blitzableiter. Der Inhalt der Abhandlungen ist von speciell physikalischem Interesse.

A. Wüllner[6]) hat frühere Versuche über den *elektrischen Rückstand und die Influenz in diëlektrischen Körpern* wieder aufgenommen[7]) und besonders den Gang der Influenz in den ersten Augenblicken ihres Auftretens verfolgt. Die Mittheilung läfst keinen nutzbringenden Auszug zu.

F. Braun's[8]) Studien über das *elektrische Verhalten des Steinsalzes* zeigen, dafs dasselbe zwar kein vollkommener Isolator ist, aber, wie sich aus Maxwell's Anschauungen über die Beziehungen zwischen der Diathermansie und dem diëlektrischen

---

[1]) Ann. Phys. [2] 31, 975. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 11, 287. — [3]) Phil. Mag. [5] 24, 106. — [4]) Compt. rend. 105, 570. — [5]) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 93, 408, 924 (1886). — [6]) Ann. Phys. [2] 32, 19. — [7]) JB. f. 1877, 168. — [8]) Ann. Phys. [2] 31, 855; vgl. diesen JB. S. 277.

Verhalten vermuthen liefs, so wenig leitet, dafs seine Diëlektricitätsconstante bestimmt werden konnte. Das Steinsalz erwies sich dabei diëlektrisch isotrop; ob es aber auch nach allen Richtungen gleiches Leitungsvermögen besitzt, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Negreano[1]) fand bei einer Untersuchung über das *specifische Inductionsvermögen der Flüssigkeiten* die Maxwell'sche Beziehung zwischen der Diëlektricitätsconstanten und dem Brechungsindex für die untersuchten Substanzen (zwei Tiophen enthaltende *Benzol*präparate, reines Benzol, *Toluol*, *Xylol* und *m-Xylol* u. s. w.) bestätigt. In der nachfolgenden Zusammenstellung der Messungsresultate bedeuten k die Diëlektricitätsconstante, t_k die Temperatur bei ihrer Bestimmung, n_D und n_R die Brechungsindices für die Linie D und Lithiumlicht, t_n die Temperatur, bei der diese bestimmt wurden.

	Benzol I	II	III	Toluol	
k	2,3206	2,2921	2,2988	2,242	2,301
t_k	26°	14°	25°	27°	14°
V_k	1,5316	1,5139	1,5172	1,4949	1,5165
n_D	1,4974	1,5062	1,4978	1,4912	1,4984
n_R	1,4895	1,5026	—	1,4857	1,4937
t_n	26°	15°	—	27°	15°

	Xylol	m-Xylol	Pseudocumol	Cymol	Terpentinöl
k	2,2679	2,3781	2,4310	2,4706	2,2618
t_k	27°	12°	14°	19°	20°
V_k	1,5059	1,5421	1,5591	1,5716	1,5039
n_D	1,4897	1,4977	1,4837	1,4837	1,4726
n_R	1,4842	1,4937	1,4797	1,4792	1,4690
t_n	27°	15°	15°	15°	15°

Aus einer Abhandlung von G. Quincke[2]) über anomale Erscheinungen bei *diëlektrischen Flüssigkeiten*, besonders beim *Rapsöl*, können nur die Resultate mitgetheilt werden. Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Diëlektricitätscon-

[1]) Compt. rend. **104**, 423 — [2]) Ann. Phys. [2] **32**, 529.

stanten [1]) ergeben beim Rapsöl verschieden grofse Werthe. — Beim *Terpentinöl* nimmt die Diëlektricitätsconstante mit steigender elektrischer Kraft etwas ab, wie bei den übrigen diëlektrischen Flüssigkeiten. — Die elektrische Doppelbrechung des *Chloroforms* ist nahezu ebenso grofs, wie die des *Schwefelkohlenstoffs*, aber von entgegengesetztem Vorzeichen. — *Aether* mit den Diëlektricitätsconstanten 4,3 hat für Ultraroth einen Brechungsexponenten < 2, folgt also nicht dem Maxwell'schen Gesetz, nach welchem die Quadratwurzel der auf Luft bezogenen Diëlektricitätsconstanten dem Brechungsexponenten der Substanz für Strahlen von unendlich grofser Wellenlänge gleich sein soll.

Einer Abhandlung von J. Hopkinson [2]) über das *specifische Inductionsvermögen der Diëlektrica* entnehmen wir die folgenden Zahlenangaben für die Diëlektricitätsconstanten k. Für *Colza-Oel* wurde k bei einer Reihe von Proben verschiedenen Ursprungs zwischen 3,07 und 3,14 gefunden; *Olivenöl*, $k = 3,15$; *Arachid*, $k = 3,17$; *Sesam*, $k = 3,17$; rohes *Leinöl*, $k = 3,37$; *Castoröl*, $k = 4,82$ bis 4,84; *Schwefelkohlenstoff*, $k = 2,67$; *Amylen*, $k = 2,05$; *Benzol*, $k = 2,38$; *Toluol*, $k = 2,42$; *Xylol*, $k = 2,39$; *Cymol*, $k = 2,25$. *Aether* isolirte nicht genügend und veränderte sein Inductionsvermögen während der Untersuchung, so dafs keine sicheren Resultate erhalten werden konnten. — Die angewendete Methode war eine modificirte Condensatormethode.

G. Guglielmo [3]) stellte Beobachtungen über den *Elektricitätsverlust in feuchter Luft* an und constatirte zunächst, dafs die Schlagweite einer zu bestimmten Potentialen geladenen Leydener Flasche im Wasserdampf erheblich kleiner war, als in der Luft. — Aus anderen Versuchen schliefst Derselbe jedoch, dafs die feuchte Luft ebenso gut isolirt wie die trockene, wenn das Potential der Ladung eines isolirten Leiters 600 Volt nicht übersteigt. In einer Coulomb'schen Drehwage wurde die feste Kugel durch ein auf einem isolirenden Fufse stehendes Messingstäbchen ersetzt, welches durch den Deckel geführt

[1]) Vgl. Quincke, JB. f. 1888, 191; f. 1886, 28. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 43, 156. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 11, 798.

wurde, ohne die Wände des Apparates zu berühren, und oben eine Messingkugel trug. Diese wurde mit einem Messingrecipienten umgeben, aus welchem eingeführter Dampf nicht in die Drehwage gelangen konnte. Erst bei Potentialen über 600 Volt trat ein merklicher Elektricitätsverlust der Kugel ein, der um so gröfser war, je näher der Dampf an den Sättigungspunkt kam. Das Potential, bei dem der stärkere Verlust beginnt, bleibt dasselbe, wenn die Kugel durch eine Spitze ersetzt wird; auch ist die Beschaffenheit der Oberfläche ohne Einflufs. — In Dämpfen isolirender Substanzen zeigt sich kaum ein gröfserer Verlust als in trockener Luft.

J. Elster und H. Geitel[1]) suchten in einer neuen Arbeit über die *Elektrisirung der Gase durch glühende Körper*[2]) zunächst die Einwände zu entkräften, welche Wiedemann in seinem Lehrbuch der Elektricität sowie Sohncke gegen Ihre wiederholt geltend gemachten Anschauungen gemacht haben, und constatirten auch mit Bezug auf die Experimente von Nahrwold[3]), dafs eine in einen Behälter eingeschlossene Luftmenge durch das Hineinbringen eines glühenden Drahtes eine elektrische Ladung erhalten mufs. — Eine neue Untersuchung mit der Richtung Ihrer früheren Arbeiten, aber unter abweichenden Versuchsanordnungen bestätigte durchaus Ihre früheren Erfahrungen und führten zu einigen neuen Ergebnissen, bezüglich derer zu bemerken ist, dafs die Elektrisirung der Gase nicht etwa durch suspendirte Staubtheilchen erfolgt, sondern auch auftritt, wenn die Gase mittelst Filtration durch Glycerinwatte möglichst staubfrei gemacht waren. Sie tritt auch in Vacuumröhren bei stärkster Verdünnung der Gase auf und ist positiv für Rothgluth und alle darüber liegenden Temperaturen. *Wasserstoff* macht allein eine Ausnahme, da er sich bei höherer Temperatur entgegengesetzt verhält. Für *Luft* und *Kohlensäure* liegt das Maximum der Elektricitätsentwickelung bei heller Gelbgluth. — Die einen glühenden Körper umhüllende Gasschicht

[1]) Ann. Phys. [2] 31, 109. — [2]) JB. f. 1882, 138; f. 1883, 192. — [3]) Ann. Phys. [2] 5, 460; in den JB. f. 1878 nicht übergegangen.

zeigt ein verschiedenes Verhalten hinsichtlich der Ableitung positiver und negativer Elektricität; es wird immer diejenige Elektricität am schnellsten entladen, deren Vorzeichen der durch den Glühprocefs im Gase entwickelten entgegengesetzt ist (sogenanntes unipolares Leitungsvermögen). Stellt man im Vacuum einer blanken Platinplatte einen weifsglühenden Platindraht gegenüber, so zerstäubt derselbe und es bildet sich auf der Platte ein Anflug, der die Nobili'schen Farben zeigt, wobei die Platte positiv elektrisch wird.

R. Nahrwold[1]) theilte in einer Abhandlung über *Luftelektricität* ein zur Demonstration vor einem gröfseren Auditorium geeignetes Experiment mit, durch welches die Wirkung der aus Spitzen ausströmenden Elektricität auf fein in der Luft vertheilte Materie gezeigt wird. Eine tubulirte Glasglocke wird nach sorgfältiger Reinigung inwendig mit Glycerin bestrichen und mit dem Tubus nach unten aufgestellt, die obere Oeffnung der Glocke mit einer Zinkblechtafel bedeckt und diese mit der Erde in leitende Verbindung gesetzt. Durch eine entsprechende Oeffnung im Deckel wurde isolirt ein mit 15 feinen Stecknadeln versehener Kupferdraht in die Glocke gesenkt, der mit dem einen Pole einer Influenzmaschine verbunden war, während deren anderer Pol zur Erde abgeleitet wurde. Durch den Tubus konnte Rauch- oder Staub enthaltende Luft in die Glocke eingeblasen werden. Zum Versuch wird *Tabaksrauch* empfohlen, der bald die Spitzen im Innern der Glocke unsichtbar macht. Nach einigen langsamen Drehungen der Maschine wird der Rauch beseitigt und die Glocke wieder klar gemacht. Die Rauchtheilchen werden dabei auf der Glycerinschicht der Glaswand niedergeschlagen. — Die weiteren Versuche Nahrwold's sollen seine früheren Resultate ausführlicher belegen, dafs nämlich die aus Spitzen ausströmende Elektricität nicht die Luft selbst statisch elektrisirt, sondern den ihr suspendirten *Staub*. Im Gegensatz zu der oben besprochenen Arbeit von Elster und Geitel steht die Erklärung, dafs von einem glühenden Platin-

---

[1]) Ann. Phys. [2] 31, 448.

drahte feine Theilchen fortgeschleudert werden, welche staubfrei gemachte Luft wieder ladungsfähig machen, und dafs auch die aus einem glühenden Platindrahte ausströmende Elektricität nur durch die fortgerissenen Platintheilchen elektrisirend wirken. Auch soll durch einen Versuch gezeigt werden, dafs bei gewöhnlicher Temperatur negative Elektricität von hohem Potentiale leichter aus festen Leitern in die atmosphärische Luft ausströmt als positive.

J. Elster und H. Geitel[1]) haben die durch die Sohncke'schen Untersuchungen[2]) wieder angeregte Frage nach der *Elektricitätsentwickelung durch Tröpfchenreibung* zum Gegenstande einer Studie gemacht, welche Sie zu dem Schlusse führt, dafs die Constatirung solcher Elektrisirung immer mit Vorsicht aufzunehmen sei. Richtet man den Strahl eines Zerstäubers gegen einen festen, von *Wasser* benetzten Körper, so kann die Elektrisirung sehr leicht durch Influenzwirkungen selbst sehr kleiner elektrischer Spannungen in der Umgebung hervorgebracht werden. An Körpern, welche nicht benetzt werden, deren Oberfläche etwa mit Wachs, Schellack oder Fett überzogen sind, auch an glänzenden Pflanzenblättern überwiegt dagegen die Reibungselektricität unzweifelhaft. Auch Metallplatten mit einem vor Benetzung schützenden, sehr gut isolirenden Ueberzuge werden durch die Tropfenreibung eines sehr feinen, zerstäubend über dieselben hingleitenden Strahles elektrisirt. Dabei wird immer der geriebene feste Körper negativ, das Wasser positiv elektrisch. — Heifse Körper werden umgekehrt elektrisirt. Analog wie Wasser verhält sich *Aether*, der ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur den geriebenen Körper positiv, bei höherer negativ macht. Bei *Alkohol* findet ein derartiger Wechsel des Zeichens nicht statt.

F. Magrini[3]) ist in Betreff der Frage nach einer *Elektricitätsentwickelung bei der Condensation von Wasserdampf*, wie Kalischer[4]), nicht zu einem positiven Resultat gelangt, und

---

[1]) Ann. Phys. [2] 32, 74. — [2]) JB. f. 1886, 244. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 11, 155. — [4]) JB. f. 1886, 243.

schreibt die von Palmieri[1]) beobachtete Elektricität der Reibung, nicht aber der Condensation zu.

Untersuchungen von J. Buchanan[2]) über *heifse Gase als Leiter der Elektricität* betreffen die Entladung eines Condensators, mit welchem zwei parallel gestellte Platinbleche verbunden sind, durch eine zwischen die letzteren gebrachte Gasflamme. Der Ladungsverlust wurde beobachtet und daraus eine Formel für die Entladung abgeleitet. Die Mittheilung hat wesentlich physikalisches Interesse.

J. Borgmann[3]) hat eine Reihe von Versuchen über die *Leitung des elektrischen Stromes durch die Luft* angestellt, indem Er einen Stromkreis bildete, welcher eine Luftstrecke enthielt. Der eine Pol einer Influenzmaschine wurde zur Erde abgeleitet, der andere mit einem isolirt aufgestellten Bunsen'schen Brenner verbunden; in einiger Entfernung von diesem wurde eine Kerze aufgestellt, in deren Flamme ein Platindraht eingesenkt, der Draht mit dem einen Ende eines Spiegelgalvanometers verbunden, das zweite Ende des Galvanometerdrahtes zur Erde abgeleitet. Die Luftstrecke befindet sich demnach zwischen den zwei Flammen, deren Entfernung beim ersten der mitgetheilten Versuche 1,5 m betrug. Das Galvanometer zeigte keinen Strom an, wenn die Influenzmaschine nicht gedreht wurde, es trat aber eine Ablenkung des Magneten ein, sobald dieselbe arbeitete, und diese blieb constant, so lange die Drehung mit gleichförmiger Geschwindigkeit erfolgte. Ein schlecht leitender Schirm zwischen den Flammen vermindert die Stromstärke, weniger ein gut leitender isolirter Schirm; dagegen vernichtet ein abgeleiteter metallischer Schirm den Strom völlig. Die Influenzmaschine mufs zur Erde abgeleitet werden; bei directer Verbindung mit dem Galvanometer zeigt sich die Stromleitung nicht. — Mit einer 120paarigen Kupferzinkbatterie wurden analoge, jedoch viel schwächere Wirkungen erzielt. — Die oscillirenden Entladungen eines Ruhmkorff'schen Inductoriums konnten bei

---

[1]) JB. f. 1886, 243. — [2]) Phil. Mag. [5] 24, 297. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 11, 63, 182, 369.

gröfseren Entfernungen der Flammen von einander mit Hülfe eines Telephons beobachtet werden.

R. Blondlot[1]) giebt neue Bestätigungen des von E. Becquerel zuerst beobachteten *Durchganges der Elektricität von schwacher Spannung durch heisse Luft.* Eine Porcellanglocke wurde in verticaler Lage mit der Oeffnung nach unten aufgestellt und von einer weiteren eisernen Glocke, welche durch eine Art von Pérot'schem Ofen glühend gemacht werden konnte, umgeben. Von unten her waren an Platinstangen befestigte Platinplatten als Elektroden in die Porcellanglocke eingeführt, ohne dieselbe zu berühren, und aufserhalb des Apparates mit einem Capillarelektrometer und einer Säule verbunden. Bei Rothgluth ging dann der Strom durch die Luft zwischen den Elektroden, selbst wenn die elektromotorische Kraft desselben nur $^1/_{1000}$ Volt betrug. Das früher erhaltene Resultat, dafs eine Leitung durch Luft über glühenden Körpern, deren mittlere Temperatur 70° nicht überstieg, stattfindet, wird auf eine Beimischung von Strömen heifser Luft zurückgeführt. — Die Stromstärke war bei constanter Temperatur der Luft nicht proportional der Potentialdifferenz, wie bei festen und flüssigen Körpern; es fand sich also das Ohm'sche Gesetz nicht anwendbar. Die Stromstärke wuchs schneller als die elektromotorische Kraft. Blondlot fafst demgemäfs den Vorgang nicht als eine eigentliche Leitung der Elektricität auf, sondern als eine Fortbewegung (Convection) derselben durch die infolge der Erhitzung nicht mehr an den Elektroden adhärirenden Luft.

K. Wesendonck[2]) studirte die *Büschelentladungen* einer mit der Holtz'schen Maschine verbundenen glühenden *Platin*öse gegenüber einem Blechschirm mit besonderer Berücksichtigung der Erklärungsversuche, welche für den polaren Unterschied solcher Entladungen gegeben worden sind, auch mit Rücksicht auf verwandte Entladungserscheinungen in Flüssigkeiten. Ein Eingehen auf die Details der Untersuchung ist nicht wohl möglich.

---

[1]) Compt. rend. 104, 283. — [2]) Ann. Phys. [2] 30, 1.

W. Hankel[1]) suchte durch neue Versuche die elektrischen Polaritäten, welche auf den *Bergkrystallen* an den Enden der Nebenaxen bei steigender und sinkender Temperatur auftreten, endgültig festzustellen und fand Seine früher wiederholt, besonders gegen Friedel[2]) und von Kolenko[3]) vertretene Auffassung[4]) der von Diesen im entgegengesetzten Sinne gedeuteten Erscheinung bestätigt. Es ist nach den Hankel'schen Untersuchungen die elektrische Spannung dergestalt vertheilt, dafs diejenigen Enden der Nebenaxen, welche zu Kanten gehören, an denen die Flächen der trigonalen Pyramiden und Trapezoëder auftreten, beim Erwärmen negative, beim Erkalten positive Polarität zeigen, während die entgegengesetzten Enden, an denen diese Flächen fehlen, sich umgekehrt verhalten.

C. Marangoni's[5]) Mittheilungen über eine *neue Beziehung zwischen der Elektricität und dem Licht* betreffen Beobachtungen über Durchbohrungen von *Krystallen* mittelst des elektrischen Funkens. Der Weg, den dieser nimmt, folgt nicht den Spaltungsflächen, sondern steht in Beziehung zu den optischen Axen der Krystalle. Dabei entstehen Risse im Krystall, welche zu dem Wege des Funkens senkrecht stehen, woraus Marangoni folgert, dafs die elektrische Entladung sich in transversalen Wellen fortpflanzt, wie das Licht. Die Details der Untersuchung entziehen sich der Berichterstattung.

F. Tegetmeier und E. Warburg[6]) veröffentlichten vorläufige Mittheilungen über eine von Ihnen beobachtete besondere Art von *elektrischer Polarisation in Krystallen. Quarz*platten, senkrecht zur Hauptaxe geschnitten, wurden zwischen Platinplatten in einem Erwärmungsapparat auf höhere Temperaturen gebracht, und es wurde mittelst der Platinplatten ein Strom durch den Krystall gesandt. Dabei zeigt sich eine allmähliche Abnahme der Stromintensität, ähnlich wie bei Einfügung eines Elektrolyten in einen Stromkreis, und nach Ausschaltung der

---

[1]) Ann. Phys. [2] 32, 91. — [2]) JB. f. 1880, 175. — [3]) JB. f. 1884, 234. — [4]) Vgl. JB. f. 1885, 228. — [5]) Accad. dei Lincei Rendic. [4] 3, 136, 202. — [6]) Ann. Phys. [2] 32, 442.

stromgebenden Kette und Verbindung des Krystalls mit einem Spiegelgalvanometer wurde ein Polarisationsstrom erhalten, dessen unter Umständen auf 150 Volt gesteigerte elektromotorische Kraft indessen die Annahme ausschliefst, dafs er elektrolytischen Ursprungs sei. — Es wurden viele andere Krystalle in derselben Weise der Einwirkung eines elektrischen Stromes unterworfen; jedoch zeigten nur *Kalkspath* und *Augit* die am Quarz beobachtete Erscheinung.

Von F. Auerbach und von A. Weinhold[1]) werden Formeln betreffs der zweckmäfsigen *Schaltung von Batterie-Elementen* angegeben.

F. Kohlrausch[2]) beschreibt und discutirt theoretisch eine neue *Anordnung von Rheostatenwiderständen*, welche besonders bei der Herstellung von Zweigleitungen und überhaupt zur Herstellung genau bekannter, sehr grofser Widerstände geeignet ist. Das Princip dieser Anordnung ist die bequemere und einfache Neben- und Hintereinanderschaltung von Widerständen in einem Rheostatenkasten.

Th. W. Engelmann[3]) schichtet Kohlenplättchen in einer Büchse übereinander, legt beiderseits Messingdeckel auf die Kohlen und prefst sie mittelst einer Schraube zusammen, um einen veränderlichen Widerstand zu erhalten, welchen Er *Schraubenrheostat* nennt. Durch stärkere Zusammenpressung der Platten wird der Widerstand verringert, durch Lockerung bedeutend vermehrt; z. B. hatte ein Rheostat von 10 Plättchen, deren Durchmesser 1 cm, deren Dicke 0,2 mm betrug, stark geprefst einen Widerstand von 50 Ohm, während derselbe durch Lösen der Schraube auf 20 000 Ohm allmählich gesteigert werden konnte, wobei sich der Widerstand sehr regelmäfsig änderte, so lange die Platten ihre gegenseitige Lage auch bei Erschütterungen beibehielten, so dafs durch den vorhandenen Druck (die Stellung der Schraube) der Widerstand gemessen werden kann. — Je nach den Gebrauchszwecken kann der Apparat in verschiedenen Dimensionen ausgeführt werden.

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. **11**, 350. — [2]) Ann. Phys. [2] **31**, 600. — [3]) Arch. néerland. **22**, 145.

F. Braun[1]) bediente sich bei einer später zu besprechenden Arbeit einer neuen Form kleiner *Elektrometer*, welche die Potentiale direct in Volt abzulesen gestatten. Für Potentiale bis zu 800 Volt ist der Zeiger des Apparates ein Goldblattstreifen, der von einem feststehenden, mit ihm auf gleiches Potential geladenen Metallstreifen abgestofsen wird, während bei gröfseren Potentialen bis 4000 und 6000 Volt ein leicht gearbeiteter, um eine horizontale Axe drehbarer Aluminiumstreifen als Zeiger dient.

Carpentier's[2]) neues *Elektrometer*-Modell ist ohne Zeichnung schwer zu erklären; G. Jaumann[3]) giebt ein Schutzring-Elektrometer mit continuirlicher Ablesung an.

A. Tanakadate[4]) benutzte zur Construction eines *Taschengalvanometers* die Einwirkung des Stromes auf astatische Systeme fest verbundener Magnetstäbe.

A. Marianini[5]) bespricht einen von St. Marianini erfundenen *Rheelektrometer* genannten Mefsapparat zur Untersuchung von elektrischen Strömen, namentlich solcher von sehr kurzer Dauer.

E. Pfeiffer[6]) änderte den Bewegungsmechanismus des Kohlrauch'schen *Sinusinductors*[7]) in zweckmäfsiger Weise ab.

H. R. Ottensen[8]) bespricht die Anwendung des Torsionsgalvanometers zur Bestimmung des *Widerstandes von Elementen.*

A. Koepsel[9]) hat Bestimmungen *magnetischer Momente* und *absoluter* Stromstärken nach einem von H. von Helmholtz angegebenen Princip mit Hülfe der Wage ausgeführt.

O. Grotrian[10]) giebt eine einfache Methode an, ein *Galvanometer* zu graduiren, deren Erläuterung indessen zu weit führen würde.

J. Blyth[11]) beschreibt eine neue Form einer *Stromwage.*

Sir W. Thomson[12]) beschreibt die Anwendung Seiner Deci-

---

1) Ann. Phys. [2] 31, 855. — 2) Compt. rend. 104, 1694. — 3) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 651. — 4) Ann. Phys. Beibl. 11, 730. — 5) Ebendaselbst S. 171. — 6) Ann. Phys. [2] 31, 127. — 7) JB. f. 1874, 128. — 8) Ann. Phys. Beibl. 11, 545. — 9) Ann. Phys. [2] 31, 250. — 10) Ebendas. S. 624. — 11) Ann. Phys. Beibl. 11, 277. — 12) Phil. Mag. [5] 24, 514.

ampère- oder Centiampère-*Stromwage* zur *Bestimmung der elektromotorischen Kraft von Batterien.*

Unter dem Namen *Compensations-Elektrometer* beschreibt W. Ostwald [1]) eine Einrichtung zur Messung elektromotorischer Kräfte nach der Compensationsmethode. Dieselbe soll gestatten, Potentialdifferenzen von 0,01 bis 6,00 Volt zu compensiren; die Bruchtheile eines Hundertstel Volt, um welche die verglichenen Potentialdifferenzen noch von einander abweichen können, werden an einem Capillarelektrometer bis auf 0,0002 Volt gemessen.

C. C. Hutchins' [2]) neues Instrument zur Messung von Strahlungen ist im Wesentlichen ein *Thermoëlement* mit einer sehr dünnen Löthstelle, auf welche die Strahlen mittelst eines hinter derselben angebrachten Concavspiegels concentrirt werden. Das Ganze ist in eine Ebonitbüchse eingeschlossen. Der Apparat soll der gewöhnlichen Thermosäule vorzuziehen sein.

F. Friedrichs [3]) giebt den *Batteriegläsern* unten einen Tubus und läfst sie durch ein Röhrensystem unter sich und mit einer grofsen tubulirten Flasche, welche die Erregerflüssigkeit für die ganze Batterie fafst, in Verbindung stehen. Durch Heben und Senken der Flasche können die Elemente gefüllt, respective entleert werden.

H. A. Rowland [4]) beschreibt eine einfache und handliche Form der Zink-Kupfer-*Wasserbatterie*, bezüglich deren Construction und Anordnung auf die Originalabhandlung verwiesen werden mufs.

C. Höpfner's *galvanisches Element* [5]) besitzt ein eigenthümliches, ohne Zeichnung nicht wohl zu beschreibendes Gefäfs.

S. L. Harding [6]) kommt auf Grund vergleichender Studien zu dem Schlufs, dafs die *Kette mit Natriumdichromat* derjenigen mit dem Kalisalz vorzuziehen ist. Die verglichenen Flüssigkeiten wurden zusammengesetzt, den chemischen Reactionen entsprechend, a) aus 27 Thln. $Na_2Cr_2O_7$, 40 Thln. H_2SO_4 und b) aus 3 Thln.

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 403. — [2]) Sill. Am. J. [3] 34, 466. — [3]) Ann. Phys. [2] 32, 191. — [4]) Sill. Am. J. [3] 33, 147. — [5]) Chem. Centr. 1887, 649. — [6]) Sill. Am. J. [3] 33, 61.

$K_2Cr_2O_7$, 4 Thln. H_2SO_4, und erstere mit 7, letztere mit 8 Thln. Wasser für jeden Theil Salz versetzt. Dann war bei grofsem Widerstande die Natronkette constanter als das Kalielement. Die elektromotorische Kraft des offenen Elementes ergab sich im ersten Falle zu 1,893 Volt, im letzteren zu 1,852 Volt. Auch insofern verdient die Natronzelle den Vorzug, als das doppeltchromsaure Natron in gleichem Molekulargewicht mehr Chromsäure enthält als das Kalisalz, sich besser als dieses löst und daher die Lösung mehr disponiblen Sauerstoff enthält.

Whittall[1]) empfiehlt eine neue *Erregerflüssigkeit für Elemente.* Zu 5000 g Wasser werden 1800 g Schwefelsäure von 66° gesetzt, und in dieser Säure 1230 g *Natriumdichromat*, 3 g Kaliumpermanganat, 3 g Magnesiumsulfat und 6 g Kaliumsulfat gelöst.

Eisenmann's[2]) galvanisches *Element mit Wolframsäure* wird als Ersatz der Elemente mit Chromsäure empfohlen, weil die Wolframsäure nach ihrer Reduction durch die Elektroden schon durch den Sauerstoff der Luft wieder in Säure umgewandelt wird, während zugleich durch einen geringen Zusatz von Phosphorsäure die wolframsauren Salze in der sauren Flüssigkeit in Lösung erhalten werden. Die Elemente werden daher praktisch mit rotirenden Elektroden dargestellt, um reichlich Luft zuzuführen. 30 g wolframsaures Natron und 5 g phosphorsaures Natron sollen in 350 ccm Wasser gelöst und mit etwas Schwefelsäure versetzt werden. Elektromotorische Kraft und innerer Widerstand entsprechen denen der Chromsäure-Elemente.

H. N. Warren[3]) schlägt vor, das Kaliumdichromat in Elementen durch *Eisenchlorid mit Brom* zu ersetzen, da diese Mischung sowohl stärker reducirt als auch das Element länger constant hält. Das Brom wird auf den Boden des Glases gegossen, die Eisenchloridlösung schwach angesäuert und concentrirt angewandt. Nach dem Verbrauch des Broms kann man dasselbe durch Chlorkalk wieder gewinnen.

T. Moore[4]) findet den Vorschlag Warren's nicht acceptabel,

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 11, 724. — [2]) Dingl. pol. J. 263, 540. — [3]) Chem. News 55, 49. — [4]) Daselbst 56, 64.

da die Wiedergewinnung des Broms unvollständig, also kostspielig und zudem unangenehm ist. Man kommt mit einer ganz kleinen Quantität Brom aus, wenn man die Reduction des Eisensalzes durch einige Krystalle von Kaliumchlorat und ein wenig Chlorwasserstoffsäure bewirkt.

C. Rammelsberg jun.[1]) construirte eine *constante Chromsäure-Batterie*, O'Keenan[2]) eine Daniell'sche *Batterie* mit automatischer Erneuerung der Flüssigkeit; K. Pollack und G. Weber[3]) beschrieben als *Regenerativelement* eine Säule mit Zink- und Kupferplatten in Kochsalzlösung oder einer ähnlichen Flüssigkeit, wobei das Kupfer mit einer Kohlenplatte verbunden ist, um durch die Elektrolyse bei geöffnetem Elemente Kupfersalz am Kupfer niederzuschlagen, welches bei Schliefsung des Elementes zersetzt wird und depolarisirend wirkt[4]).

E. Meylan[5]) berichtet über das Verhalten eines *neuen constanten Elementes* von Sosnowski, welches frisch zusammengestellt die hohe elektromotorische Kraft von 2,37 Volt besitzt. Dasselbe besteht aus Kohle in einem Gemisch von gleichen Volumtheilen Salpetersäure von 36° Beaumé, Schwefelsäure von 26° B. Salzsäure und Wasser und Zink in Kali- oder Natronlauge von 30° B. Die Kette ist lange nicht so constant, wie die Bunsen'sche, aber constanter als die Dichromatkette.

D. Tommasi und Radiguet[6]) geben ein *Element* mit zwei Kohlenelektroden an. Ein Kohlenstab, der mit Bleisuperoxyd überzogen ist, wird in einem Leinwandsacke in eine cylindrische, mit Löchern versehene Kohle-Elektrode gesteckt und diese mit Stückchen Retortenkohle umgeben. Als Flüssigkeit dient Chlornatriumlösung. Die elektromotorische Kraft beträgt 0,6 bis 0,7 Volt. Das Element soll nur bei Stromschlufs arbeiten, polarisirt sich aber leicht und ist deshalb nur brauchbar, wo kein dauernder Strom verlangt wird. Dann aber ist es sehr dauerhaft.

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 11, 270. — [2]) Daselbst S. 459. — [3]) Daselbst S. 271. — [4]) Vgl. JB. f. 1886, 243. — [5]) Ann. Phys. Beibl. 11, 548. — [6]) Bull. soc. chim. [2] 47, 85.

Gouy[1]) empfiehlt für *Normalelemente* die Combination Zink, Zinksulfat, Quecksilber und Quecksilberoxyd. Als zweckmäſsige Einrichtung des Elementes wird angegeben ein Glas, dessen Boden 2 bis 3 cm hoch mit Quecksilber bedeckt ist, über diesem eine dünne Schicht von Quecksilberoxyd, darüber eine Füllung von Zinksulfat, in welche ein Zinkstab (amalgamirt) durch eine obere Oeffnung des Glases eingeführt wird; als positiver Pol dient ein durch einen Tubus bis zum Boden isolirt eingeführter Platindraht. Die Sulfatlösung besteht am geeignetsten aus 10 Thln. krystallisirtem Sulfat auf 100 Thle. der Lösung (spec. Gewicht 1,06). Die elektromotorische Kraft ist nahezu 1,39 Volt; verschiedene Präparate weichen nur etwa um $^1/_{1000}$ unter einander ab. Zwischen 0 und 30° nimmt die elektromotorische Kraft um etwa $^1/_{10000}$ pro Grad ab. Die im geschlossenen Element auftretende Polarisation soll bei der Oeffnung sehr schnell verschwinden.

Ein älteres Experiment F. Exner's[2]), welches für dessen chemische Theorie und gegen die *Contacttheorie* entscheidend sein sollte, wurde von W. von Uljanin[3]) wieder aufgenommen, wobei Dieser zu den entgegengesetzten Resultaten gelangte, wie Exner. Im Anschluſs hieran fand eine lebhafte Discussion zwischen Diesem[4]) und W. Hallwachs[5]) statt.

J. H. Koosen[6]) bespricht die bekannte Thatsache, daſs die *elektromotorische Kraft* der Elemente mit *Zink* in verdünnter Säure bedeutend erhöht wird, wenn man diese durch *Kali-* oder *Natronlauge* ersetzt. Der chemische Proceſs in dem Element wird durch diese Substitution bedeutend complicirt; indessen kann man die Wirkung derselben bei Ketten mit sonst einfachem chemischem Proceſs recht wohl aus thermochemischen Betrachtungen erschlieſsen. Als Beispiele dienen das Daniell'sche Element und das Element Zink in verdünnter Schwefelsäure, Platin in Bromlösung, welches Koosen früher angegeben hat[7]).

---

[1]) Compt. rend. 104, 781. — [2]) JB. f. 1881, 89. — [3]) Ann. Phys. [2] 30, 699. — [4]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 595; Ann. Phys. [2] 32, 53, 515. — [5]) Ann. Phys. [2] 32, 64. — [6]) Daselbst S. 508. — [7]) JB. f. 1884, 238.

Bei Berechnung der Wärmetönung für die Brom-Kette ist zu berücksichtigen, dafs K_2Br_2, nicht KBr, das elektrochemische Analogon zu K_2SO_4 ist; dann ergiebt sich mit Hülfe Thomsen'scher Zahlenwerthe für die Verbindungswärmen:

$$K_2SO_4(337) + 2\{ZnOH_2O\}(116) - 2\{KOH\}(232) - CuSO_4(198) = 73\,000 \text{ cal.} = 1{,}46 \text{ Daniell};$$

$$K_2Br_2(180) + 2\{ZnOH_2O\}(166) - 2\{KOH\}(232) = 114\,000 \text{ cal.} = 2{,}3 \text{ Daniell};$$

falls die Schwefelsäure durch Kalilauge ersetzt wird. Der Messung wurden auch Elemente mit *Magnesium* unterworfen. Die Beobachtungsresultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

		Widerstand in Ohm	Elektrom. Kraft Daniell = 1	Dieselbe berechnet nach Thomsen
Zink in Kalilösung . . .	Kupfer in Kupfersulfat .	3,7	1,45	1,45
Zink in sehr verdünnter Schwefelsäure	Platin in Brom stark mit Schwefelsäure versetzt	6,8	1,92	1,8
Zink in Kali	do. do. .	4,0	2,5	2,3
Magnesium in Magnesiumsulfat	Platin in Brom	6,0	2,6	3,3
Magnesium in Magnesiumsulfat	Kupfer in Kupfersulfat .	4,4	1,5	2,5

Die grofsen Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung bei den Magnesium-Elementen sind auf Verunreinigungen des Metalls zurückzuführen. — Die Ketten Kali-Kupfervitriol und Kali-Brom wurden praktisch brauchbar gefunden, wo ein lang andauernder constanter Strom bei grofsem, äufserem Widerstand geliefert werden mufste; sie werden jedoch übertroffen von der früher (l. c.) beschriebenen Zink-Brom-Platinkette, welche, durch einen grofsen Leitungswiderstand geschlossen, Monate lang ihre grofse Kraft unverändert erhält, bis alles Zink oder alles Brom verzehrt ist. Dieselbe kann geruchlos gemacht werden, wenn man eine Schicht von Petroleum auf das Brom giefst.

Eine Arbeit von A. Oberbeck[1]) über die *elektromotorischen Kräfte dünner Schichten* und ihre Beziehungen zur Molekularphysik wirft neues Licht auf die Grenzen der Wirkungssphäre metallischer Moleküle, nachdem schon durch eine ältere Untersuchung festgestellt worden war[2]), welche Quantitäten von Wasserstoff und Sauerstoff ausreichen, um die Platinplatten eines Voltameters zu polarisiren. — Die vorliegende Untersuchung bezieht sich ebenfalls auf *Polarisationskräfte*, hervorgerufen durch kurz dauernde Elektrolyse eines Metallsalzes zwischen Platinplatten, und auf den Verlauf der Polarisationsströme, welche nach Abtrennung von der elektrolysirenden Kette und Verbindung der Platten mit einem Galvanometer zwischen dem niedergeschlagenen Metall, der Metallsalzlösung und einer Platinplatte, welche bei der Elektrolyse nicht wirksam gewesen war, entstanden. — Da die zu untersuchenden Niederschläge homogen sein mufsten und sich kein Wasserstoff gleichzeitig abscheiden durfte, erwiesen sich nur wenige Salzlösungen für die Untersuchung geeignet, nämlich *Zinksulfat*lösungen, welche aus chemisch reinem Salz hergestellt und derart neutral gemacht wurden, dafs Er sie längere Zeit mit Zinkcarbonat digerirte; ferner Lösungen von chemisch reinem *Cadmiumsulfat*, und, da Kupfersulfat nicht neutral zu machen war, eine in der Galvanoplastik verwendete Lösung von *Kupfersulfat* und weinsaurem Natron-Kali mit überschüssigem Natron. — Zur Orientirung über die Versuchsergebnisse diene die folgende Tabelle, welche sich auf eine Zinksulfatlösung vom spec. Gewicht 1,128 bezieht; i ist die Stärke des die Elektrolyse bewirkenden Stromes, z die Wirkungszeit desselben in Secunden, t die seit Beendigung der Elektrolyse verflossene Zeit in Minuten, E die entsprechende elektromotorische Kraft des entstandenen Elementes in Tausendstel Daniell, ΔE die Abnahme derselben für eine Minute.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 31, 337. — [2]) JB. f. 1884, 259.

$i = 0{,}020$, $z = 24''$ (1) $zi = 0{,}48$			$i = 0{,}020$, $z' = 22''$ (2) $zi = 0{,}44$			$i = 0{,}020$, $z = 20''$ (3) $zi = 0{,}40$			$i = 0{,}020$, $z = 15''$ (4) $zi = 0{,}30$		
t	E	ΔE	t	E	ΔE	t	E	ΔE	t	E	ΔE
1'	1094	—	1'	1101	—	1'	1103	—	1'	1078	—
2'	1089	5	2'	1093	8	2'	1099	4	2'	910	168
3'	1085	4	3'	1085	8	3'	1071	28	3'	403	507
4'	1082	3	4'	1041	34	4'	902	169	4'	303	100
5'	1054	28	5'	805	236	5'	546	356	5'	152	151
6'	838	216	6'	463	342	6'	288	258			
7'	479	369	7'	305	158	7'	156	122			
8'	287	192	8'	186	119						
9'	163	124									

Die elektromotorische Kraft des Elementes Zink - Zinksulfat - Platin war 1,13 Daniell. Von einem benachbarten Werth sinkt das durch die kurze Elektrolyse gebildete Element von einem Moment ϑ an, der von der Ladungszeit t abhängt, plötzlich auf einen weit geringeren Werth der elektromotorischen Kraft und die Dicke der Metallschicht, welche sich dann noch auf der Platinplatte befindet, stellt die Grenze dar, oberhalb welcher die Moleküle des Niederschlages ihre volle Wirkung ausüben. — Die Niederschlagsmenge, welche durch die Elektrolyse gebildet wurde, mit a bezeichnet, wurde zwischen den Gröfsen a und ϑ, die Relation $a = A + B\vartheta$ gefunden; A ist dann der Grenzwerth, d. h. diejenige Menge des Metalls, bei welcher unmittelbar nach der Elektrolyse der Abfall der elektromotorischen Kraft beginnt. Zu der obigen Tabelle gehören die Zahlen:

$$zi = a = 0{,}30 \quad 0{,}40 \quad 0{,}44 \quad 0{,}48$$
$$\vartheta = 1{,}5' \quad 3{,}4' \quad 4{,}2' \quad 5{,}2'$$
$$A = 0{,}2291, \quad B = 0{,}0492.$$

Für andere Lösungen ergaben sich andere Zahlenwerthe; der gröfste Werth von A für Cadmium war 0,1011, der kleinste 0,0828; für Kupfer wurde A einmal $=$ 0,0692, ein andermal $=$ 0,0729 gefunden. Jedenfalls sind die erhaltenen Zahlen von gleicher Gröfsenordnung und auch von derselben Gröfsenordnung wie die aus den älteren Beobachtungen sich ergebenden entsprechenden Werthe für die Gaspolarisationen. Schliefslich berechnete Oberbeck die Grenzmengen von Metall, welche

mindestens auf 1 qm einer Platinplatte niedergeschlagen sein müssen, bis der Niederschlag die elektromotorischen Eigenschaften einer Platte des Metalles erhält, aus den gefundenen Zahlen A und der Gröfse der Platinplatte. In der folgenden Tabelle bedeutet M die Grenzmenge, D die Dicke der Schicht, berechnet unter der Annahme, dafs das specifische Gewicht des Metalls dasselbe ist, wie bei dickeren Schichten.

Nr.	M mg	D mm	Nr.	M mg	D mm
	Zink			Cadmium	
1	$1{,}94 \cdot 10^{-8}$	$2{,}73 \cdot 10^{-6}$	1	$1{,}64 \cdot 10^{-8}$	$1{,}91 \cdot 10^{-6}$
2	$1{,}78 \cdot 10^{-8}$	$2{,}51 \cdot 10^{-6}$	2	$1{,}35 \cdot 10^{-8}$	$1{,}57 \cdot 10^{-6}$
3	$1{,}88 \cdot 10^{-8}$	$2{,}65 \cdot 10^{-6}$	3	$1{,}46 \cdot 10^{-8}$	$1{,}70 \cdot 10^{-6}$
4	$1{,}65 \cdot 10^{-8}$	$2{,}32 \cdot 10^{-6}$		Kupfer	
			1	$0{,}61 \cdot 10^{-8}$	$0{,}69 \cdot 10^{-6}$
			2	$0{,}65 \cdot 10^{-8}$	$0{,}73 \cdot 10^{-6}$

Die Grenzdicken liegen hiernach für *Zink* zwischen 2 und 3, für *Cadmium* zwischen 1 und 2 und für *Kupfer* etwas unter 1 Milliontel Millimeter, und da alle bisherigen Versuche, die Wirkungssphäre eines *Moleküls* zu berechnen, auf Werthe geführt haben, welche einige Zehntel von 1 Milliontel Millimeter betragen, so läfst sich aus Oberbeck's Versuchen der Schlufs ziehen, dafs eine dünne Metallbelegung sich elektromotorisch ebenso wie eine dicke Platte desselben Metalls verhält, auch wenn dieselbe nur aus einer kleinen Anzahl von Molekülschichten besteht.

H. Pellat [1]) bespricht eine neue Methode zur Messung der wahren *Potentialdifferenz zwischen zwei im Contact befindlichen Metallen.*

W. Ostwald [2]) hat in *Studien zur Contactelektricität* einen Satz von H. v. Helmholtz, nach welchem eine Quecksilbermasse, die mit einem Elektrolyten durch eine schnell abtropfende Spitze in Berührung steht, übrigens aber isolirt ist, mit dem Elektrolyten

[1]) Compt. rend. **104**, 1099. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. **1**, 583.

dasselbe Potential hat, der experimentellen Prüfung unterzogen und gezeigt, dafs sich auf diesen Satz eine bequeme Methode zur Messung von *Potentialdifferenzen* zwischen *Flüssigkeiten* und *Metallen* gründen läfst, obwohl das abtropfende Quecksilber in Wirklichkeit doch nicht ganz indifferent ist. Es wird eine Zelle gebildet, welche eine metallische Elektrode in einer elektrolytischen Flüssigkeit enthält; die andere Elektrode wird gebildet durch das in feinem Strahle aus einem in einer Spitze endigenden Glastrichter ausfliefsende Quecksilber; die Potentialdifferenz zwischen der „Tropfelektrode“ und der anderen Elektrode ist dann unter Voraussetzung der strengen Gültigkeit des Helmholtz'schen Satzes gleich derjenigen zwischen dieser und der Flüssigkeit. Ostwald mafs diese Potentialdifferenz mit Hülfe eines Compensationsverfahrens [1]). Die Versuche ergaben, dafs Zn und Cd in allen untersuchten Säuren negativ werden (zur Untersuchung kamen die Halogenwasserstoffe, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Benzolsulfosäure), während Cu, Sb, Bi, Ag, Hg immer positiv waren.

J. Moser [2]) benutzte Quecksilber-Tropfelektroden, um die *elektromotorische Kraft zwischen einem Metall und einer Flüssigkeit* zu bestimmen. Da die Anwendung dieser Methode auf Concentrations-Elemente und auf das Daniell'sche Element zu Resultaten führte, welche durch anderweitige Messungen bestätigt wurden, ist damit ein Mittel gegeben, die elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente in ihre *Potentialdifferenzen* zu zerlegen.

J. Miesler [3]) wendete die eben beschriebene Methode zur *Zerlegung elektromotorischer Kräfte* auf verschiedene Elemente an. Beispielsweise ergab sich für die Potentialdifferenz $Zn / ZnSO_4$ 1,06 Volt vom Metall zur Flüssigkeit, für $Zn / ZnSO_4 / CuSO_4$ 1,28 Volt, hiernach für $ZnSO_4 / CuSO_4$ die Differenz beider Werthe 0,22 Volt, ferner für $CuSO_4 / Cu$ — 0,22 Volt. Die elektromotorische Kraft des Daniell-Elementes mufste also $1,06 + 0,22 - 0,22 = 1,06$ Volt betragen, was mit der directen

[1]) Dieser JB. S. 278. — [2]) Monatsh. Chem. 8, 508. — [3]) Daselbst S. 626.

Beobachtung übereinstimmte. Dieses Beispiel wird die folgende Zusammenstellung verständlich machen.

Zn/Zn SO_4/Cu SO_4/Cu	(Daniell-Element)
1,06 0,22 —0,22	1,06 Volt
Zn/Zn SO_4/Hg SO_4/Hg	(Latimer-Clark-Element)
1,06 0,37	1,43 Volt
Zn/H_2SO_4/HNO_3/Pt	(Grove-Element)
1,06 0,36 0,20	1,62 Volt
Zn/H_2SO_4/HNO_3/C	(Bunsen-Element)
1,06 0,34 0,38	1,78 Volt
Zn/H_2SO_4/CrO_3/C	(Bunsen mit Chromsäure)
1,06 0,50 0,62	2,18 Volt
Zn/CrO_3/C	(Grenet-Element)
1,42 0,61	2,02 Volt
Zn/H_2SO_4/Pt	(Smee-Element)
1,06 0	1,06 Volt
Zn/HKO/Cu, CuO	(Lalande-Element)
1,35 —0,18	1,17 Volt
Zn/NH_4Cl/MnO_2, C	(Leclanché-Element)
1,03 0,65	1,68 Volt
Zn/H_2SO_4/Hg_2SO_4/C	(Marié-Davy-Element)
1,06 0,43	1,5 Volt
Zn/NH_4Cl/AgCl, Ag	(Warren de la Rue-Element)
1,04 0,03	1,07 Volt
Zn/Na Cl/Chlorkalk, C	(Niaudet-Element)
1,02 0,63	1,65 Volt
Pb/H_2SO_4/PbO_2	(Planté-Accumulator)
0,9 1,3	2,2 Volt
Zn/$ZnSO_4$/PbO_2	(Böttcher-Accumulator)
1,16 0,97	2,13 Volt
Cu/Cu SO_4/PbO_2	(Sutton-Accumulator)
0,32 0,89	1,22 Volt.

Eine Untersuchung von J. Miesler[1]) über die *elektromotorischen Verdünnungsconstanten von Silber- und Kupfersalzen* knüpft an eine Arbeit von J. Moser[2]) an, welcher die Bezeichnung „elektromotorische Verdünnungsconstante“ für die elektromotorische Kraft des Concentrationsstromes zwischen Lösungen von einfacher und doppelter Concentration eingeführt hat. Die Versuche Moser's an den Acetaten und Nitraten von Blei und Zink führten

[1]) Monatsh. Chem. 8, 193. — [2]) JB. f. 1886, 263.

zu der Vorstellung, dafs der Concentrationsstrom durch eine Constante für jedes Salz und eine Constante für jedes Jon charakterisirt werde, weshalb Miesler zunächst diese Constanten für Silber- und Kupfersalze abzuleiten suchte. Die Tabelle der Resultate, in welcher die Zahlen Millivolt bedeuten, läfst in der That erkennen, dafs zwischen je zwei Horizontal- und je zwei Verticalreihen nahezu gleiche Differenzen bestehen.

	Acetat	Sulfat	Nitrat
Kupfer	2,3	3,6	—
Blei	2,6	—	8,3
Zink	5,0	—	11,6
Silber	10,7	12,0	16,2

Weitere Versuche [1]) mit anderen Salzen ergaben zum Theil entsprechende Resultate, zum Theil konnten die Verdünnungsconstanten nicht gemessen werden.

P. Duhem [2]) sucht auf theoretischem Wege darzuthun, dafs die Resultate von Gockel [3]), welche mit der allgemein angenommenen Theorie über den Unterschied zwischen der chemischen und Voltaischen *Wärme in Flüssigkeitsketten* nicht in Einklang stehen, unrichtig gedeutet sind. Gockel hatte geschlossen, dafs der Ueberschufs der chemischen über die Voltaische Wärme dem Coëfficienten des Peltier'schen *Phänomens* in der offenen Kette gleich sein müsse, was die Beobachtungen nicht bestätigten. Daher wurde die Theorie für unrichtig gehalten. Dem gegenüber leitet Duhem den Satz ab, dafs die von Gockel vorausgesetzte Gleichheit der beiden Werthe nur stattfinden kann, wenn die in die elektrolytische Flüssigkeit eingetauchten Metalle selbst keine Potentialdifferenz zeigen.

T. Andrews [4]) berichtet über *elektrochemische Wirkungen des magnetisirten Eisens.* In eine U-Röhre, deren einer Schenkel mit einer Magnetisirungsspirale umgeben war, wurden zwei gleiche

---

[1]) Monatsh. Chem. **8**, 365. — [2]) Compt. rend. **104**, 1697; Ann. chim. phys. [6] **12**, 433. — [3]) JB. f. 1885, 241. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. **42**, 459.

Eisenstäbe gesenkt und die Röhre mit starken Säuren und Salzen, die auf die Stäbe chemisch einwirkten, gefüllt. Die Stäbe verhielten sich, mit einem Galvanometer verbunden, wie verschiedene Metalle und gaben einen Strom. Dabei wurde der magnetisirte Stab gewöhnlich elektropositiv, immer bei Anwendung von Salpetersäure. Als Elektrolyte wurden benutzt: Kaliumchromat mit ½ Salpetersäure respective mit ⅓ Salpetersäure, Kaliumchromat und Salzsäure, Kaliumdichromat mit Salpetersäure, Salpetersäure allein in verschiedenen Concentrationen, Königswasser, Salzsäure verdünnt) und concentrirte Schwefelsäure. In den beiden letzteren Flüssigkeiten schien der Magnet elektronegativ zu sein. — Die elektromotorischen Kräfte waren klein; der magnetisirende Strom wurde aber auch nur von einem Chromelement geliefert.

Derselbe [1]) hat Versuche über die elektrochemische Stellung von *Stahl-*, *Guss-* und *Schmiedeeisen* in Seewasser angestellt.

C. R. A. Wright und C. Thompson [2]) berichteten über eine Entwickelung von *Elektricität* durch *atmosphärische Oxydation.* Die Bildung von *Kupferammoniumhydroxyd* bei der Berührung einer Kupferplatte mit Ammoniak unter Sauerstoffzutritt beruht nach Ihnen auf einer vorgängigen Oxydation des Kupfers zu Kupferoxydul. Taucht man eine Kupferplatte ganz in Ammoniak ein und bringt die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Platinplatte in Berührung, so löst sich langsam Sauerstoff von der mit einer Luftschicht bedeckten Platte, wandert zum Kupfer und oxydirt dieses. Diese Wirkung einer „Luftplatte“ wird auffällig und giebt einen elektrischen Strom, wenn man die beiden Metalle durch einen Draht verbindet. Der Strom, welcher nur von kurzer Dauer ist, wächst mit der Stärke der Ammoniaklösung, erreicht 0,5 bis 0,6 Volt und kann durch Anwendung von Platinschwamm statt des Bleches noch kräftiger werden. — Die Strombildung erfolgt hiernach ähnlich wie in der Kette von Gladstone und Tribe [3]), nur dafs in dieser Kupferoxydul aus einer

---

[1]) Dingl. pol. J. **266**, 527 (Ausz.). — [2]) Chem. News 55, 167; Lond. R. Soc. Proc. **42**, 212. — [3]) JB. f. 1873, 129.

Nitratlösung auf die Luftplatte (Silber) niedergeschlagen wird, während hier die Luftplatte unverändert bleibt.

Dieselben[1]) gaben in einer weiteren Note über einige eigenthümliche voltaische Combinationen Mittheilungen über *elektromotorische Kräfte*, welche in ähnlicher Weise entstehen, wie diejenigen der vorher besprochenen Untersuchung, wenn statt der „Luftplatte" unangreifbare Elektroden, welche mit oxydirenden *Gasen* beladen sind, einer oxydirbaren Platte gegenüberstehen, oder Elektroden mit oxydirbaren Gasen, wie Wasserstoff u. s. w. sich in einer oxydirenden Flüssigkeit (beispielsweise Salpetersäure oder alkalische Permanganat-Lösung) befinden. Ferner enthält die Abhandlung Angaben über voltaische Combinationen, welche durch die gegenseitige Neutralisation saurer und alkalischer Flüssigkeiten entstehen unter Mitwirkung anderer Substanzen. — Die Einzelheiten entziehen sich der Besprechung.

S. Kalischer, welcher früher schon gezeigt hatte, wie man *Selenzellen*, die bei Belichtung eine *elektromotorische Kraft* entwickeln, mit Sicherheit herstellen kann[2]), besprach ausführlich die Eigenschaften, welche das elektromotorisch wirksame Präparat auszeichnen[3]). Zunächst zeigte ein solches einen verhältnifsmäfsig grofsen Widerstand. Beispielsweise war bei einer Zelle zwischen Kupfer- und Zinkdrähten der Widerstand 23 252 S.-E., als sie durch Erwärmung auf 190° lichtempfindlich gemacht worden war, während vorher der Widerstand nur 75 S.-E. betrug. Im Dunkeln aufbewahrt verliert die wirksame Zelle allmählich den hohen Widerstand, aber auch die Lichtempfindlichkeit. Hierdurch wird der Schlufs nahegelegt, dafs bei gewöhnlicher Temperatur eine metallische Modification des *Selens* bestehe, welche durch Erhitzung in eine *krystallinische*, photoëlektromotorische Modification übergeführt würde. — Die Richtung des Stromes in der oben erwähnten Zelle ging wie in einem galvanischen Element vom Zink durch das Selen zum Kupfer; die

---

1) Chem. News 56, 144; Chem. Soc. J. 51, 672. — 2) JB. f. 1886, 264; vgl. JB. f. 1885, 248 (W. Siemens) und ebenda (S. Bidwell). — 3) Ann. Phys. [2] 31, 101.

Drahtcombinationen Kupfer-Messing, Zink-Messing, Kupfer-Platin verhielten sich entsprechend, nur war der entstehende Strom viel schwächer als in der Zink-Kupfer-Zelle, zu deren Erregung die leuchtende Flamme eines Bunsen-Brenners ausreicht. — Alle diese Selenzellen zeigten eine merkwürdige Eigenschaft, welche Kalischer passend als Nachwirkung des Lichtes[1]) bezeichnet. Dieselben verlieren nicht sofort die Widerstandsänderung, wenn die (nur einen Augenblick dauernde) Bestrahlung unterbrochen wird, sondern erst nach einiger Zeit, und es war durch Einschaltung von Alaunlösung in den Weg der Lichtstrahlen sowie durch andere Mittel, welche eine Erwärmung der Zellen ausschlossen, nachzuweisen, dafs die leuchtenden, dem Auge wahrnehmbaren Strahlen das Phänomen hervorbrachten. Die Stärke dieser Nachwirkung war von der Intensität und der Dauer der Belichtung abhängig. Ein die Zelle durchfliefsender Strom war ohne Einwirkung auf die Erscheinung. — Zu der bekannten Thatsache, dafs der Widerstand des Selens gegen einen durchgehenden Strom je nach der Richtung des Stromes verschieden erscheint, bemerkt Kalischer, dafs sie besonders auffällig bei der Zelle mit Zink- und Kupferdrähten hervortritt, bei welcher der Widerstand 26 025 S.-E. und 67 527 S.-E. betrug, je nachdem der Kupfer- oder der Zinkdraht als Anode fungirte. — In einer zweiten Mittheilung [2]) über *Selenzellen* macht Kalischer auf einige von Ihm dargestellte Präparate aufmerksam, bei welchen das Minimum der Leitungsfähigkeit nicht im Dunkeln liegt, sondern durch eine momentane intensive Bestrahlung eine Abnahme des Widerstandes eintritt.

J. Moser [3]) theilte in einer Notiz über *Verstärkung photoelektrischer Ströme durch optische Sensibilisirung* mit, dafs jodirte und bromirte Silberplatten bedeutend stärkere photoëlektrische Ströme im Sonnenlicht geben, wenn sie in einer Farbstofflösung, z. B. Erythrosin (?), gebadet werden, als ohne dieses Bad.

Die Arbeit Desselben [4]) über die *elektromotorischen Ver-*

[1]) Vgl. JB. f. 1884, 251. — [2]) Ann. Phys. [2] 32, 108. — [3]) Monatsh. Chem. 8, 373. — [4]) JB. f. 1886, 263.

dünnungsconstanten von *Salzlösungen* ist auch an einem anderen Orte [1]) in Druck erschienen.

B. Nebel [2]) und L. Arons [3]) haben neue Methoden zur Messung der *elektromotorischen Gegenkraft im elektrischen Lichtbogen* angegeben. V. v. Lang [4]) hat Seine Messungen dieser Gegenkraft fortgesetzt [5]); auch liegen neue Messungen vor von Ch. R. Cross und W. E. Shepard [6]).

W. Häberlein [7]) veröffentlichte ausgedehnte Untersuchungen über die Beziehungen der elektrischen Gröfsen und den Nutzeffect von *Secundär-Elementen*; besonders über die gegenseitige Abhängigkeit zwischen Stromintensität, *elektromotorischer Kraft* bei offener Säule, der Klemmspannung (Potentialdifferenz der geschlossenen Säule) und dem inneren Widerstand der Elemente. Die hierbei angewendeten Versuchsmethoden entziehen sich unserer Besprechung, auch ist es nicht möglich, über die quantitativen Ergebnisse einen zweckmäfsigen Bericht zu geben. In qualitativer Hinsicht bestätigen die Versuche die bekannten Resultate älterer Arbeiten, vor allem die Thatsache, dafs bei dem jähen Abfall der Stromstärke eines sich entladenden Secundärelementes nur die Stromstärke und Klemmspannung, nicht aber die elektromotorische Kraft des Elementes plötzlich sinken. Diese Beobachtung veranlafst Häberlein, den plötzlichen Abfall der Klemmspannung durch das Auftreten von Polarisationserscheinungen mittelst frei gewordener elektrolytischer Gase, nämlich durch den aus der verdünnten Schwefelsäure abgeschiedenen Wasserstoff und Sauerstoff, zu erklären. Ebenso wird zur Erklärung der Thatsache, dafs die elektromotorische Kraft des während der Ladung geöffneten Elementes nur so lange mit der aus Klemmspannung, Stromstärke und innerem Widerstand berechneten Gröfse übereinstimmt, als keine Gasentwickelung an den Elektroden auftritt, die Polarisation der Gasschichten herangezogen.

---

[1]) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **94**, 115. — [2]) Ann. Phys. Beibl. **11**, 63, 109. — [3]) Ann. Phys. [2] **30**, 95. — [4]) Ann. Phys. [2] **31**, 384; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **95**, 84. — [5]) JB. f. 1885, 295. — [6]) Ann. Phys. Beibl. **11**, 373. — [7]) Ann. Phys. [2] **31**, 393.

S. Tereschin[1]) hat die *elektrische Fortführung von Flüssigkeiten* in *Capillarröhren* untersucht. Er bediente sich grofser elektrischer Kräfte, und verband zu diesem Zwecke die mittelst einer Influenzmaschine auf constantem Potential erhaltene innere Belegung einer Leydener Flasche mit der Flüssigkeitssäule (einem Quincke'schen Ueberführungsapparat) und diese mit einem Spiegelmultiplicator, der andererseits zur Erde abgeleitet war. Die untersuchten Flüssigkeiten (*Wasser*-, *Methyl*- und *Aethylalkohol*) ergaben Proportionalität der Steighöhe mit der Potentialdifferenz; sie änderten aber merklich ihren Widerstand während der Versuche.

A. Battelli[2]) studirte das *thermoëlektrische Verhalten des Quecksilbers* und der flüssigen Amalgame und fand, dafs Quecksilber sich wie die übrigen Metalle verhält, ebenso die flüssigen *Amalgame*, während feste Amalgame Unregelmäfsigkeiten zeigen.

Einer Arbeit A. Ebeling's[3]) über die elektromotorische Kraft einiger *Thermoëlemente aus Metallen und den Lösungen ihrer Salze* sind einige Resultate zu entnehmen, die den Charakter einer allgemeinen Gesetzmäfsigkeit tragen. Die untersuchten Combinationen, $Cu - CuSO_4$, Zn (amalgamirt) $- ZnSO_4$, $Cu - Cu(NO_3)_2$, Zn (amalgamirt) $- Zn(NO_3)_2$, Zn (amalgamirt) $- ZnCl_2$, zeigten zunächst, dafs die elektromotorische Kraft nicht der Temperaturdifferenz beider Contactstellen proportional steigt, sondern schneller zunimmt. Ferner nahm bei constanter Temperaturdifferenz die Thermokraft im allgemeinen mit der Zeit etwas ab, was jedenfalls durch chemische Processe an den Elektroden oder in der Flüssigkeit hervorgerufen ist. Drittens nehmen die elektromotorischen Kräfte nicht immer mit der Concentration mehr und mehr zu, sondern zeigen auch Maxima und Minima, wie aus der nachfolgenden Tabelle erhellt, in welcher P. den Procentgehalt an wasserfreiem Salz bedeutet.

---

1) Ann. Phys. [2] 32, 333. — 2) Accad. dei Lincei Rend. [4] 3 b. 11, 37. — 3) Ann. Phys. [2] 30, 530.

P.	$Cu-CuSO_4$	$Zn(a)-ZnSO_4$	$Cu-Cu(NO_3)_2$	$Zn(a)-Zn(NO_3)_2$	$Zn(a)-ZnCl_2$
69	—	—			0,00368
60	—	—			813
55	—	—			1001
50	—	—			1066
45	—	—			1086 }
40	—	—			1064 }
35	—	—	0,01094	0,01474	1045
30	—	0,01466	1163	1710	1018
25	—	1484	1219 }	2027 }	995
20	0,01530 }	1517 }	1209 }	1629 }	971
15	1360 }	1514 }	1109	1732	951
10	1100	1495	1137	2438	1029
5	—*	1465	1130*	2238*	1129*

Die Stellen der Maxima bei höheren Concentrationen sind durch eine Klammer kenntlich gemacht, während die Maxima in den stark verdünnten Lösungen, die alle bei derselben Concentration zu liegen scheinen, durch einen Stern angezeigt sind. Es scheint, daſs die Elemente mit gleicher Säure in derselben Concentration ein Maximum haben. Schlieſslich ergiebt ein Vergleich obiger Tabelle mit der Tabelle der Leitungsfähigkeiten, daſs die Leitungsvermögen der untersuchten Lösungen fast bei denselben Concentrationen ihr Maximum haben, wie die Thermokräfte. Ebeling machte sodann auf einige Differenzen zwischen seinen Resultaten und denen von Bouty [1]) aufmerksam.

G. P. Grimaldi [2]) beobachtete einen *Einfluſs des Magnetismus auf das thermoëlektrische Verhalten des Wismuths.* Ein Thermoelement Kupfer-Wismuth, bestehend aus einem 5 cm langen, 1 cm dicken Wismuthcylinder und dicken Kupferdrähten an den Enden, wurde durch schmelzendes Eis an der einen Löthstelle, durch strömendes Wasser an der anderen auf constanter Temperaturdifferenz erhalten und zwischen die Pole eines starken Elektromagneten gebracht. Der Thermostrom wurde vor der Erregung des Magneten durch galvanische Elemente compensirt; bei Schlieſsung des Magnetstromes wurde dann ein Ausschlag des Galvanometers beobachtet, welcher eine Verminderung der thermo-

[1]) JB. f. 1880, 160 f. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [4] 3, 134.

elektrischen Kraft des Wismuths anzeigte. — Befanden sich die Löthstellen des Thermoëlements auf gleicher Temperatur, so brachte der Magnet keinen Strom hervor.

A. Battelli[1]) hat gefunden, dafs bei Thermosäulen aus *Blei* und den *Amalgamen* 10 Sb, 1 Sn resp. 18 Sn, 1 Cd das *Peltier'sche Phänomen* bei 16,4° beziehungsweise 31,5° verschwindet, während die neutralen Punkte dieser Thermosäulen bei 12 und 26° liegen.

E. Budde[2]) besprach die Theorie des *Zusammenhangs von Wärme und Elektricität*, mit Hinblick auf die Anschauungen Haga's über die Thermoëlektricität der *Metalle*. Letzterer[3]) erwidert auf die Einwürfe Budde's.

Ferner hat H. Haga[4]) eine Untersuchung über die scheinbare *Fortführung der Wärme durch den elektrischen Strom* angestellt und die Gröfse des Thomson-Effectes im *Platin* studirt. Im *Blei* zeigt sich die Wirkung nur schwach.

A. Battelli[5]) hat über das sogenannte *Thomson'sche Phänomen* ausführliche Untersuchungen angestellt, aus denen hervorgeht, dafs bei den untersuchten *Metallen* (Cadmium, Antimon, Wismuth, Neusilber, *Legirung* von 10 Thln. Wismuth und 1 Thl. Antimon, Blei) die durch den Thomson-Effect erzeugte Wärme proportional der Stromintensität und der absoluten Temperatur ist. *Eisen* macht eine Ausnahme in Bezug auf die letztere Gesetzmäfsigkeit.

Aus weiteren Untersuchungen von A. Battelli[6]) folgt, dafs der *Thomson-Effect in Nickel* bis zur Temperatur von 150 bis 200° negativ ist, dann aber das Vorzeichen wechselt. Bis 108,4° C. ist die Wirkung der Stromintensität sowohl als der absoluten Temperatur proportional.

D. Goldhammer[7]) geht bei Entwickelung der Theorie des *Hall'schen Phänomens* von der in den älteren Erklärungsversuchen nicht berücksichtigten Voraussetzung aus, dafs alle *Metalle* im

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [4] 3, 404. — [2]) Ann. Phys. [2] 30, 664. — [3]) Daselbst [2] 32, 131. — [4]) Ann. Phys. Beibl. 11, 593. — [5]) Accad. dei Lincei Rend. [4] 3, 212; Ann. Phys. Beibl. 11, 725. — [6]) Accad. dei Lincei Rend. [4] 3, 105. — [7]) Ann. Phys. [2] 31, 370.

magnetischen Felde ihren Leitungswiderstand verändern und schliefst daran eine Experimentaluntersuchung [1]), um die vermuthete Widerstandsänderung nachzuweisen. Zur Untersuchung gelangten die drei diamagnetischen Metalle *Wismuth*, *Tellur* und *Antimon* in dünnen Schichten, welche auf platinirten Glasplatten niedergeschlagen, resp. aufgeschmolzen wurden, sowie die magnetischen Metalle *Eisen*, *Nickel* und *Kobalt* in Platten. Es ergab sich bei allen eine Widerstandsänderung im starken magnetischen Felde; die diamagnetischen Metalle unterschieden sich aber von den magnetischen darin, dafs erstere in allen Stellungen zu den magnetischen Kraftlinien eine Zunahme des Widerstandes zeigten, während bei letzteren der Widerstand in der Richtung der Kraftlinien wuchs, in der dazu senkrechten Richtung aber abnahm. — Andere Metalle, wie *Silber* und *Gold*, ferner *Messing* zeigten keine mefsbare Widerstandsänderung. — Goldhammer zieht aus Seinen Untersuchungen den Schlufs, dafs auch die *Wärmeleitungsfähigkeit* der *Metalle* im magnetischen Felde geändert werden mufs.

Ueber das *Hall'sche Phänomen* liegen ferner umfangreiche Experimentaluntersuchungen von A. von Ettingshausen und W. Nernst [2]) vor, während L. Boltzmann [3]) die Theorie desselben entwickelt. Wegen des vorwiegend physikalischen Inhaltes müssen wir auf eine nähere Berichterstattung verzichten.

G. Faè [4]) stellte Untersuchungen über die Aenderung des elektrischen *Widerstandes von Antimon und Kobalt* im Magnetfelde an. Antimon verhält sich wie Wismuth nach Righi [5]), Kobalt wie Eisen und Nickel.

A. von Ettingshausen [6]) macht in einer Abhandlung über eine neue polare *Wirkung des Magnetismus auf die galvanische Wärme* in gewissen Substanzen Mittheilung von Versuchen, die von Ihm und Nernst im vorigen Jahre beschriebene „thermomagnetische" Erscheinung [7]) umzukehren. Die frühere Untersuchung hatte ergeben, dafs in Platten der *Metalle* Bi, Sb, Co, Ni, Fe,

[1]) Ann. Phys. [2] 31, 360. — [2]) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 94, 560; 808. — [3]) Daselbst S. 644. — [4]) Phil. Mag. [5] 23, 540. — [5]) JB. f. 1884, 249. — [6]) Ann. Phys. [2] 31, 737. — [7]) JB. f. 1886, 256.

die von einem Wärmestrome durchflossen werden, senkrecht zum Wärmestrom gerichtete *elektromotorische Kräfte* auftreten, wenn sie in ein starkes magnetisches Feld gebracht werden, dessen Kraftlinien die Platte senkrecht schneiden. Beim *Wismuth* wurde aufserdem ein longitudinaler, d. h. in der Richtung des Wärmestromes wirkender thermomagnetischer Effect constatirt. Es lag der Gedanke nahe, zu versuchen, ob nicht umgekehrt auch in einer von einem galvanischen Strom durchflossenen Platte eine Ungleichheit der Temperatur durch magnetische Kräfte hervorgebracht werde. In der That liefs sich eine solche in *Wismuth* und *Tellur* durch angelöthete Thermoëlemente nachweisen, nur erschien diese „galvanomagnetische“ Wirkung insofern nicht als eine Umkehrung der thermomagnetischen Erscheinung, als ihre Richtung der nach Analogie mit dem Peltier'schen Effect zu erwartenden entgegengesetzt war. Die Stärke der Wirkung (Temperaturdifferenz) war der Stromstärke in der Platte und der Intensität des magnetischen Feldes proportional. Bei Platten, die bedeutend länger als breit waren, ging bei verschiedener Breite und Dicke derselben die beobachtete Temperaturdifferenz der Ränder nicht einfach der Stromdichtigkeit proportional, sondern wuchs langsamer als diese. — *Antimon* (chemisch rein) zeigte die Erscheinung nur in sehr geringem Grade; bei *Eisen*, *Nickel* und *Kobalt* war sie nicht nachzuweisen.

W. Nernst [1]) hat die vorjährigen [2]) Beobachtungen namentlich durch Messungen über den transversalen *thermomagnetischen* Effect vervollständigt, aus welchen hervorgeht, dafs ein Zusammenhang dieser Wirkung mit dem magnetischen resp. diamagnetischen Verhalten der Substanzen oder mit der von Kundt [3]) nachgewiesenen Drehung der Polarisationsebene des Lichts nicht stattzufinden scheint. Dagegen wird ein Zusammenhang mit dem Hall'schen Effect angenommen. — Auch die longitudinale thermomagnetische Wirkung in *Wismuth* erwies sich umkehrbar.

A. Leduc [4]) wies durch geeignete Experimente nach, dafs

---

[1]) Ann. Phys. [2] 31, 760. — [2]) JB. f. 1886, 256. — [3]) JB. f. 1885, 344. — [4]) Compt. rend. 104, 1783.

die *Wärmeleitungsfähigkeit des Wismuth durch die Einwirkung eines Magnetfeldes geändert* wird, wie man nach Analogie mit dem Hall'schen Phänomen vermuthen kann. — Zunächst wurde ein Wismuthstab zwischen die Pole eines starken Elektromagnets gebracht und an einem Ende erwärmt, während das andere Ende frei war. Eine thermoëlektrische Sonde, welche mit einem geeigneten Galvanometer verbunden war, zeigte eine gröfsere oder geringere Temperaturerniedrigung an, welche von der Lage des untersuchten Punktes auf dem Wismuthstabe abhing, wenn der Elektromagnet erregt wurde. Dieser fundamentale Versuch wurde dann in einer Weise abgeändert, dafs Messungen der Temperaturveränderungen vorgenommen werden konnten, aus welchen hervorzugehen scheint, dafs die Wärmeleitungsfähigkeit der *elektrischen Leitungsfähigkeit* proportional abnimmt. — Weitere Versuche dienen zur Constatirung einer Ablenkung der isothermischen Linien durch den Magneten, welche v. Ettingshausen und Nernst nicht beobachten konnten.

A. Righi[1]) theilte Beobachtungen über eine *Einwirkung des Magnetfeldes auf die Wärmeleitungsfähigkeit von Wismuth* mit. Diese nahm ab, wenn ein Wismuthstab in äquatorialer Lage zwischen die Magnetpole gebracht wurde; bei einer Platte in derselben Lage, deren Enden auf verschiedener Temperatur gehalten wurden, drehten sich die isothermen Linien dem magnetisirenden Strome entgegen. — Eine weitere Note von Righi[2]) macht Prioritätsansprüche gegenüber Leduc geltend und giebt einige historische Daten über die Beobachtungen des Hall'schen Phänomens, der Widerstandsänderung u. s. w. des Wismuths.

F. Himstedt[3]) machte in einem Nachtrage zu Seiner *Ohmbestimmung*[4]) darauf aufmerksam, dafs die benutzten Neusilber-Widerstandsetalons von Siemens und Halske im Verlaufe eines Jahres eine nicht unbeträchtliche Aenderung des Widerstandes erfahren haben, was die Verfertiger damit erklären, dafs entgegen

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [4] 3, 482; 3 b, 6. — [2]) Compt. rend. 105, 168. — [3]) Ann. Phys. [2] 31, 617. — [4]) JB. f. 1885, 243.

der sonst streng beobachteten Regel, der Neusilberdraht bei der Herstellung der Etalons nicht genügend abgelagert war.

A. Oberbeck und J. Bergmann[1]) haben Beobachtungen über die elektrische *Leitungsfähigkeit der Metalle* mit Hülfe eines Differentialinductors angestellt, der im Princip der *Inductionswage* von Hughes entspricht. Zwei gleichen primären Rollen stehen gleiche secundäre Drahtspulen gegenüber, die hintereinander so verbunden sind, dafs die Inductionsströme in ihnen entgegengesetzte Richtung haben, und in den secundären Stromkreis wird ein Elektrodynamometer oder ein Telephon zur Constatirung der Stromlosigkeit eingeschaltet. Ist diese durch Verschiebung der einen secundären Rolle erreicht und bringt man dann eine metallische Platte zwischen eine secundäre und die zugehörige primäre Rolle, so wird das Gleichgewicht durch die Inductionswirkung der Platte gestört und es tritt wieder ein Strom auf. — Es wird gezeigt, wie diese Erscheinung von dem Widerstande der Platten abhängt und in welcher Weise die Inductionswage benutzt werden kann, um die specifische Leitungsfähigkeit von Metallen, welche in der Form von dünnen Platten gegeben sind, schnell und sicher zu bestimmen. — Bestimmungen nach dieser Methode, welche nur für stark magnetisirbare Metalle nicht angewandt werden kann, wurden für eine Reihe von Metallen durchgeführt und die Resultate mit denen älterer Beobachtungen an Drähten verglichen.

Versuche von S. Bidwell[2]) über den *Widerstand vertical aufgehängter Drähte* machen es wahrscheinlich, dafs der Widerstand je nach der Richtung des durchgeleiteten Stromes um einen kleinen Betrag verschieden ist. Bei einem *Kupfer*draht ist der Widerstand etwas gröfser, wenn der Strom aufwärts geht, bei *Eisen*draht ist es umgekehrt.

C. L. Weber[3]) untersuchte im Anschlufs an ältere Arbeiten von A. Matthiessen und Vogt[4]) und W. Siemens, sowie in Fortsetzung eigener Untersuchungen über Metallgemische[5]) das

---

[1]) Ann. Phys. [2] 32, 792. — [2]) Phil. Mag. [5] 23, 499. — [3]) Ann. Phys. [2] 31, 243. — [4]) JB. f. 1864, 168. — [5]) JB. f. 1885, 256; f. 1886, 250.

galvanische *Leitungsvermögen von Amalgamen*, wobei, um die aus dem eigenthümlichen Aggregatzustand der meisten Amalgame bei gewöhnlicher Temperatur sich ergebenden Schwierigkeiten zu umgehen, Beobachtungen bei hohen Temperaturen ausgeführt wurden. Diese Temperaturen waren für die Zinnamalgame 240°, für die Amalgame von Wismuth, Blei, Cadmium 265°. Bei letzterer Temperatur sind alle Quecksilberlegirungen des Wismuths vollständig flüssig, die von Blei und Cadmium bis zu 70 Proc. des zugesetzten Metalles. Aus den Tabellen und Curven, welche den Verlauf des specifischen Widerstandes und des Leitungsvermögens als Function des Procentgehaltes darstellen, geht hervor, dafs für die flüssigen Amalgame die Leitungsfähigkeit nicht gleich der mittleren Leitungsfähigkeit ihrer Bestandtheile ist. Bei allen vier Amalgamen macht sich eine rasche Abnahme des Widerstandes bemerkbar, sobald dem Quecksilber wenige Procente des fremden Metalls zugesetzt werden. Allmählich wird diese Abnahme langsamer und scheint schliefslich beim *Zinn* und *Cadmium* der Zunahme des Procentgehaltes proportional zu gehen, so dafs sich der Widerstand der Legirung mehr und mehr demjenigen des zweiten Metalles nähert. Die Curven für *Wismuth* und *Blei* zeigen dagegen Maxima und Minima und es ergiebt sich, dafs Amalgame dieser Metalle existiren, welche besser leiten als ihre Bestandtheile. Wenn die Maxima und Minima der Curven chemischen Verbindungen entsprechen, so ist jedenfalls das Atomverhältnifs kein sehr einfaches (etwa Hg_9Bi; $HgBi_3$; Hg_3Pb). Bemerkenswerth ist, dafs die Elemente Wismuth und Blei, deren Amalgame sich ähnlich verhalten, nahezu gleiches Atomgewicht haben (210 und 207), während Zinn und Cadmium ebenfalls wieder unter sich analog sind (Atomgewicht 118 und 112).

H. Rainy und R. D. Clackson[1]) stellten Beobachtungen über die *Aenderungen des Leitungswiderstandes von Legirungen* in der Nähe ihres Erstarrungspunktes an[2]). Der Widerstand von *Rose'schem Metall* fällt nach dem Erstarren in drei Abstufungen ab, der von *Zinn-Blei:* $SnPb_3$ in zwei Abstufungen, während

[1]) Ann. Phys. Beibl. 11, 721. — [2]) Vgl. Leduc, JB. f. 1885, 258.

$PbSn_3$ nur eine Sprungstelle zeigt. Wie diese Legirung verhält sich auch *Zink-Blei*: Zn Pb.

H. Bäckström [1]) untersuchte die *elektrische Leitungsfähigkeit von Krystallen.* Aus einem Stück Eisenglanz wurden 3 cm lange Stäbe von $2^1/_2$ qmm Querschnitt geschnitten, entweder parallel der Hauptaxe oder parallel den beiden gleichen Nebenaxen. Die specifischen Widerstände der drei Stücke, nach der Kohlrausch'schen Brückenmethode gemessen, verhielten sich wie 68,59 : 35,40 : 35,44. Das Leitungsvermögen der einaxigen Krystalle läfst sich demnach durch ein Rotationsellipsoid darstellen.

P. Cardani [2]) hat Beobachtungen über die *oberflächliche Leitungsfähigkeit* des *Glases* in Folge einer Flüssigkeitsschicht bei verschiedenen Temperaturen angestellt.

T. C. Fitzpatrick [3]) erörtert die Anwendung alternirender Ströme, welche durch einen Inversor erzeugt werden, zur Bestimmung der *Leitungsfähigkeit der Elektrolyten.*

G. F. Fitzgerald und Trouton [4]) haben vorläufige Mittheilungen über eine Untersuchung, die Gültigkeit des *Ohm'schen Gesetzes von Elektrolyten* betreffend, veröffentlicht.

J. J. Thomson und H. F. Newall [5]) unternahmen Messungen über den *Durchgang der Elektricität durch schlecht leitende Flüssigkeiten*, um die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes für diese zu prüfen. Sie bedienten sich zu diesem Zwecke cylindrischer Condensatorplatten, zwischen denen die zu untersuchenden Flüssigkeiten sich befanden. Der Condensator wurde zu einem Potential von etwa 100 Volt geladen, dann von der ladenden Batterie getrennt, und es wurde der Ladungsverlust von Zeit zu Zeit bestimmt. Die untersuchten Flüssigkeiten waren *Benzol*, *Olivenöl*, *Schwefelkohlenstoff* und *Paraffinöl.* Für die ersten drei Substanzen war keine Abweichung vom Ohm'schen Gesetz zu erkennen; Paraffinöl aber schien bei hohem Potential besser zu leiten als bei niedrigem. Jedoch auch hier war die Abweichung nur klein, während Quincke [6]) auch bei

[1]) Ann. Phys. Beibl. 11, 787. — [2]) Daselbst S. 157. — [3]) Daselbst S. 647. — [4]) Daselbst S. 546. — [5]) Lond. R. Soc. Proc. 42, 410. — [6]) JB. f. 1886, 246.

den anderen Substanzen das Gesetz nicht annähernd bestätigt fand, wenn die elektromotorische Kraft sehr grofs war gegenüber den hier angewendeten Kräften. — Schwefelkohlenstoff zeigte ein Phänomen, welches als Analogie einer elektrischen Absorption aufgefafst werden kann. — Die Leitungsfähigkeiten der Flüssigkeiten stiegen mit der Temperatur, wie bei den Elektrolyten.

E. Pfeiffer's [1]) Beobachtungen über die galvanische *Leitungsfähigkeit reinen Wassers* beziehen sich besonders auf den Temperaturcoëfficienten, welcher nicht constant bleibt, wenn die im Wasser noch vorhandenen elektrolytischen Substanzen an Masse geringer sind, als die sonstigen Bestandtheile (etwa Verunreinigungen organischer Natur), sondern erheblichen Schwankungen unterworfen erscheint.

O. Bock [2]) hat das elektrische *Leitungsvermögen von Verbindungen aus Schwefel und Kalium* in Lösung von Natriummonosulfid und Borsäure untersucht. Aus den die Beobachtungen darstellenden Tabellen und Diagrammen ist ersichtlich, dafs die Leitungsfähigkeit der Aetzkalilösungen bei zunehmendem Zusatz von Schwefelwasserstoff abnimmt. *Natriummonosulfid* zeigt ein geringeres Leitungsvermögen als Aetznatron. — Die Maxima des Leitungsvermögens finden sich bei folgenden Lösungen:

Substanz	KOH (F. Kohlrausch [3])	3 KOH + KSH	KOH + KSH	KOH + 3 KSH	KSH	NaOH (F. Kohlrausch)	$1/2\ Na_2S$
Gewichtsprocente .	28,1	34,3	34,9	43,7	45,6	15,2	14,9
Spec. Gewicht . .	1,274	1,267	1,286	1,280	1,190	1,172	1,169
Mol.-Zahl 1000 m .	6400	7220	6890	8240	8140	4500	4440
Leitungsverm. $k\ 10^8$	5095	4619	4267	3885	3821	3276	2220
Temp.-Coëff. bei 18°	0,0218	0,0208	0,0204	0,0195	0,0182	0,0247	0,0254

Hieraus geht hervor, dafs bei zunehmender Sättigung der Aetzkalilösungen mit Schwefelwasserstoff das Maximum des Leitungsvermögen im Allgemeinen sich nach der Richtung des

[1]) Ann. Phys. [2] 31, 831. — [2]) Daselbst [2] 30, 631. — [3]) JB. f. 1879, 137 f.

gröfseren Gehaltes verschiebt. Aetznatron und Schwefelnatrium haben ihr Maximum fast bei derselben Lösung. — Aus Berechnungen der molekularen Leitungsvermögen scheint zu folgen, dafs durch jeden Zusatz von einem elektrochemischen Schwefelmolekül ($^1/_2$ S) zu einem elektrochemischen Kalium- oder Natriummolekül sich das molekulare Leitungsvermögen um ein Drittel des vorausgehenden Werthes vermindert. — Aus der Untersuchung von Lösungen reiner *Orthoborsäure*, H_3BO_3 ergab sich, dafs Borsäure zu den schlechtest leitenden Körpern zählt.

G. Foussereau[1]) beobachtete, dafs der elektrische *Leitungswiderstand von Lösungen*, deren Salz durch das Wasser zerlegt wird, unter hohem Druck erheblich verringert wird. Eine *Eisenchlorid*lösung, enthaltend 1:33 260 Salz, verringerte ihren Widerstand ungefähr um $^1/_{100}$ des ursprünglichen Werthes, wenn sie 90 Minuten lang unter einem Druck von 175 Atmosphären stand und nahm nach Verlauf von 6 Tagen ihren Anfangszustand wieder an. Bei concentrirteren Lösungen war die Aenderung des Widerstandes noch gröfser, jedoch mufste der Druck einen Tag lang wirken. — *Chloraluminium* zeigt analoge Erscheinungen, jedoch mit geringerer Intensität. — In einer zweiten Mittheilung[2]) veröffentlicht Derselbe Untersuchungen über den Widerstand der Lösungen von *Eisen-* und *Aluminiumsulfat*, gewöhnlichem *Alaun*, und von *Kupfer-*, *Zink-* und *Bleiacetat* bei Zersetzung durch das Lösungswasser. Sich selbst überlassen, zeigen die Acetate, die ein basisahes Salz ausscheiden, einen wachsenden Widerstand, während die Chlorüre sich entgegengesetzt verhalten. Ebenso wirkt die Verdünnung der Lösung anders bei den Acetaten als bei den Chlorüren.

Derselbe[3]) berichtete ferner über die *Aenderung des Widerstandes bei Zersetzung der Hyposulfite* durch Säuren. Mischungen von Chlorwasserstoffsäure und Natriumhyposulfit in Lösung reagiren je nach der Verdünnung der Lösung bekanntlich mehr oder weniger schnell auf einander; diese Reaction ist von einer Vergröfserung des Leitungswiderstandes begleitet, die in sehr

---

[1]) Compt. rend. **104**, 1161. — [2]) Daselbst S. 1265. — [3]) Daselbst S. 1842.

verdünnten Lösungen sehr langsam fortschreitet und erst in mehreren Tagen einem Grenzwerth zustrebt.

Derselbe [1]) hat Seine [2]) Untersuchungen über die Zersetzung der *Chloride* durch Wasser und das dadurch bedingte veränderte *Leitungsvermögen* der *Lösungen* sehr ausführlich veröffentlicht. Aufser den früher erwähnten Salzen wurde auch das Doppelsalz *Chlorrhodium-Natrium* untersucht. — In einer Ergänzung dieser Arbeit [3]) prüfte Er auch den Einflufs des *Druckes* bei den Zersetzungen und zwar der Lösungen von Eisen- und Aluminiumchlorid; wobei Er fand, dafs bei wachsendem Druck sich gleichfalls das Leitungsvermögen verminderte und zwar diesem proportional. Eisenchlorid wird begreiflicherweise mehr als Aluminiumchlorid verändert. — Einer späteren Abhandlung zufolge [4]) untersuchte Er aufserdem in gleicher Weise *Eisen-* und *Aluminiumsulfat*, *Alaun*, *Zink-*, *Kupfer-* und *Bleiacetat*. Sämmtliche Körper geben bei ihrer Zersetzung durch Wasser *Oxychloride* resp. *basische Verbindungen.*

A. Bartoli [5]) hat in einer Studie über die *Abhängigkeit der elektrischen Leitungsfähigkeit von der Temperatur* in den *Lösungen* der *Alkohole* C_nH_{2n+2}, in wenig leitenden oder isolirenden Flüssigkeiten gefunden, dafs beim Erwärmen die Leitungsfähigkeit dieser Lösungen in ganz verschiedener Weise geändert wird. Die Hauptschlüsse, die aus dem umfangreichen Beobachtungsmaterial gezogen werden, sind: Während die Lösungen des gröfsten Theiles der Kohlenstoffverbindungen in isolirenden oder wenig leitenden Flüssigkeiten eine mit der Temperatur mehr oder weniger wachsende Leitungsfähigkeit zeigen, besitzen die Lösungen des Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl- und Allylalkohols eine Leitungsfähigkeit, welche mit dem Wachsen der Temperatur abnimmt oder unverändert bleibt, unabhängig von der Natur und der Menge des Lösungsmittels; nur darf das Verhältnifs der beiden Flüssigkeiten einen

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 11, 383 bis 414. — [2]) JB. f. 1886, 270. — [3]) Ann. chim. phys. [6] 12, 393 bis 402. — [4]) Daselbst S. 553 bis 568. — [5]) Ber. (Ausz.) 1887, 160.

gewissen Werth nicht überschreiten, indem dann für an Alkohol reichere Lösungen gewöhnlich wieder ein Wachsen der Leitungsfähigkeit mit dem Wachsen der Temperatur eintritt. Es folgt daraus, dafs die von Bouty[1]) für verdünnte Salzlösungen gefundenen wichtigen Regeln, denjenigen in den Lösungen der leitenden Kohlenstoffverbindungen in isolirenden Flüssigkeiten nicht entsprechen.

Derselbe[2]) untersuchte die elektrische *Leitungsfähigkeit der Kohlenstoffverbindungen in flüssigem Zustande*, insbesondere der Verbindungen der Säureradicale mit den Halogenen, der Sulfocyanate, Isosulfocyanate, Nitrile, Sulfide und der metallorganischen Verbindungen. Die Chloride, Bromide und Jodide der Säureradicale und ebenso ihre im Radical chlorirten und bromirten Derivate leiten gut und zeigen eine mit der Temperatur wechselnde Leitungsfähigkeit. Ebenso verhalten sich die Rhodanate, die Alkoholradicale, die verschiedenen Senföle und die Nitrile. Die Sulfide der Alkoholradicale zeigen sehr schwache Leitungsfähigkeit; die *metallorganischen Verbindungen* im flüssigen Zustande oder die Verbindungen der Metalle mit den Radicalen C_nH_{2n+1} isoliren. Im Allgemeinen zeigen die Kohlenstoffverbindungen, welche durch die Wärme flüssig gemacht, gute Leiter sind und bei der Abkühlung sehr zähflüssig werden (*Glycol*, *Propylenglycol*, *Glycerin*), eine mit der Temperatur rapide abnehmende Leitungsfähigkeit.

Weitere Versuche von A. Bartoli[3]) beziehen sich auf die elektrische *Leitungsfähigkeit von Benzol*, *Methylalkohol* und *Aethyläther* in der Nähe des kritischen Punktes. Das Benzol erwies sich bis zu diesem fast vollkommen isolirend und blieb es auch oberhalb desselben. Der Methylalkohol zeigte gute Leitungsfähigkeit, die mit der Temperatur bis zum kritischen Punkte wächst; oberhalb desselben hört jede Leitung auf. Der Aethylalkohol ist ein sehr schlechter Leiter, fast isolirend, bis zum kritischen Punkt; darüber hinaus erhitzt, verhält er sich wie Methylalkohol.

---

[1]) JB. f. 1884, 262; f. 1886, 266. — [2]) Ber. (Ausz.) 1887, 161. — [3]) Daselbst S. 160.

K. Hartwig [1]) studirte die *Elektricitätsleitung* der wässerigen und alkoholischen Lösungen des *Phenols* und der *Oxalsäure* bei verschiedenem Procentgehalt der Lösungen und mit Rücksicht auf die Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit von der Temperatur.

E. Bouty [2]) hat in Fortsetzung Seiner Untersuchungen über die *Leitungsfähigkeit von Salzlösungen* [3]) gefunden, dafs die Formel für den specifischen Widerstand, welche Er für die normalen Salze gefunden hatte, für anomale Salze und Säuren nicht gültig ist, vielmehr durch eine andere Formel $r = \frac{1}{m} A \frac{1 + k m^{1/3}}{1 + \alpha t + \beta t^2}$, zu ersetzen ist, in welcher m die Zahl der Aequivalente des Salzes, ausgedrückt in Grammen pro Liter, bedeutet, t die Temperatur ausdrückt, A, α, β Constanten sind, welche sich von einer Substanz zur anderen ändern. — Die Werthe dieser Constanten werden für Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure berechnet. — Jedenfalls ergiebt sich aus den vorliegenden Untersuchungen, dafs die Leitungsfähigkeiten genannter Säuren nicht direct, ohne Berücksichtigung des Temperatureinflusses, mit denjenigen neutraler Salze verglichen werden können.

Derselbe [4]) untersuchte ferner das *Leitungsvermögen von Mischungen* elektrolytischer *Salzlösungen*, ausgehend von der Formel für Mischungen neutraler Salze, welche nicht auf einander einwirken: $x = (pa + qb)/(p + q)$. Dieselbe bezieht sich auf die Mischung von p Liter einer Lösung mit der Leitungsfähigkeit a und q Liter einer anderen mit dem Leitungsvermögen b und gestattet einen Schlufs auf die Zusammensetzung der Mischung, wenn man das Verdünnungsgesetz für die beiden Lösungen kennt. — In der Regel differirt indessen das beobachtete Leitungsvermögen von dem durch die angedeutete Rechnung gefundenen. Der Unterschied ε ist bei Mischung verschieden concentrirter Lösungen desselben Salzes stets positiv, bei Verschiedenheit der Salze ist das Resultat complicirter und ε kann

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 11, 101. — [2]) Compt. rend. 104, 1611. — [3]) JB. f. 1884, 262; f. 1886, 266. — [4]) Compt. rend. 104, 1699.

innerhalb gewisser Grenzen negativ werden. — Theoretisch besonders interessant ist das Verhalten der anomalen Salze und der Säuren. Werden z. B. gleiche Volumina *Salpeter*lösung von 1 Aequivalent pro Liter und Salpetersäure von *m* Aequivalenten pro Liter gemischt, so ist für gleiche Aequivalente die Leitungsfähigkeit des Gemisches nicht gleich der mittleren Leitungsfähigkeit der Componenten. Aus dem Gang der Unterschiede bei verschiedener Concentration der *Salpetersäure* zieht Bouty den Schlufs, dafs in Bezug auf die Leitungsfähigkeit 1 Molekül Salpetersäure 3,359 Molekülen eines neutralen Salzes äquivalent sei, und meint, dafs diese Annahme über die Leitungsfähigkeit, die Anomalien der Elektrolyse und die Wanderung der Jonen zugleich Klarheit verbreite. — Diese Anschauungen wurden bei einer weiteren Untersuchung [1]) zu Grunde gelegt und auf das Verhalten eines Gemisches aus Schwefelsäure und *Kaliumsulfat* angewandt. Schwefelsäure ergiebt sich bei 24,65° als gleichwerthig mit 3,258 Molekülen eines neutralen Salzes. Die hiernach berechnete Leitungsfähigkeit des Gemisches weicht von der beobachteten ab; sie ist gröfser als diese, was dahin zu deuten ist, dafs die Zahl der elektrolytischen Moleküle sich verringert hat. Der Werth der Constanten in der Formel für den Widerstand, welche diesen im Falle unendlicher Verdünnung darstellt, wurde genau gleich dem berechneten Werth für das Gemisch gleicher Aequivalente von neutralem Sulfat und Säure gefunden, so dafs angenommen werden mufs, dafs das Disulfat völlig zersetzt sein wird. — Ueberhaupt soll nach Ihm die Messung der Leitungsfähigkeit für das Studium chemischer Reactionen von Wichtigkeit sein.

S. Arrhenius [2]) glaubt aus theoretischen Erwägungen den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs die *Leitungsfähigkeit* der *Mischung* von zwei elektrolytischen *Lösungen* das arithmetische Mittel aus den specifischen Leitungsvermögen der gemischten Flüssigkeiten sein mufs, wenn die eine der anderen kein Lösungswasser entzieht, und umgekehrt. Ist das Leitungsvermögen der Mischung

[1]) Compt. rend. 104, 1789, 1839. — [2]) Ann. Phys. [2] 30, 51.

grölser als das arithmetische Mittel, so hat bei Säuren z. B. die schwächere Säure einen Theil des Lösungswassers der stärkeren gebunden. Durch Veränderung der Concentration der Lösungen kann man es erreichen, dafs ihre Mischung das mittlere Leitungsvermögen erhält, mufs aber „eine gewisse nicht allzu grofse Concentration feststellen, die man nicht überschreiten darf, wenn die Lösungen als eigentlich wässerige angesehen werden sollen.“ Arrhenius hat aus diesen Gesichtspunkten heraus das *Leitungsvermögen von Mischungen aus wässerigen Säurelösungen* untersucht und ist besonders darauf ausgegangen, zu gegebenen Säuren „isohydrische“ andere Säuren zu finden, d. h. solche, die kein Lösungswasser fortnehmen oder abtreten und, wie Er schliefst, darum die specifische Leitungsfähigkeit der gegebenen Säure nicht ändern, wenn sie mit derselben gemischt werden. Als nothwendige Consequenzen der Beziehung zwischen „*Isohydrie*“ und Leitungsvermögen ergeben sich zwei Gesetze, die durch die Versuche natürlich bestätigt werden: Es müssen diejenigen Lösungen, welche durch Mischung gleicher Volumina unter einander isohydrisch befunden werden, sich auch isohydrisch zeigen, wenn man ungleiche Antheile derselben vermischt. Zweitens: Wenn eine Lösung A mit jeder von zwei anderen Lösungen B und C isohydrisch ist, so sind auch die Lösungen B und C unter einander isohydrisch. Die Zusammenstellung der Versuchsresultate in der nachfolgenden mitgetheilten Tabelle, welche die mit 10^8 multiplicirten Leitungsvermögen der Säurelösungen in Quecksilberreinheiten und darüber die Anzahl der in einem Liter gelösten Grammmoleküle enthält, zeigt dann ein weiteres Gesetz: Die in einer Horizontalreihe stehenden Leitungsvermögen (die also unter einander isohydrischer Lösungen angehören) sind nicht viel von einander verschieden. Eine Ausnahme bilden nur die Lösungen der Phosphorsäure.

Unter einander isohydrirte Säurelösungen:

Chlor-wasserstoff HCl	Oxalsäure $(COOH)_2$	Phosphor-säure H_3PO_4	Weinsäure $C_4H_6O_6$	Ameisen-säure HCOOH	Essigsäure CH_3COOH
0,1737	0,513	—	—	—	—
606,9 ± 35,4	607,3	—	—	—	—
0,04611	0,06255	0,377	—	—	—
168,8 ± 10,0	139,7 ± 7,5	225,6	—	—	—
0,0238	0,0331	0,0764	0,520	—	—
38,59 ± 2,9	85,07 ± 3,5	82,20 ± 8,17	75,00	—	—
0,00475	0,00488	0,00702	0,026	0,1077	1,000
17,98 ± 0,46	16,27 ± 0,46	16,11 ± 0,72	16,41 ± 0,45	16,85 ± 0,64	13,81
0,001402	0,00135	0,00163	0,00324	0,01261	0,0965
5,336 ± 0,134	4,915 ± 0,175	4,926 ± 0,174	4,903 ± 0,146	5,467 ± 0,15	4,885
0,000349	0,000396	0,000440	0,000498	—	0,009175
1,524 ± 0,032	1,582 ± 0,05	1,479 ± 0,057	1,499 ± 0,20	—	1,476

C. Bender hat in einer älteren Studie über *Salzlösungen* [1]) diejenigen Elektrolyten, welche Arrhenius (s. oben) isohydrisch nennt, als *correspondirende* Lösungen in Bezug auf das elektrische *Leitungsvermögen* bezeichnet. Bender vervollständigt Seine früheren Untersuchungen [2]) und tritt den Ansprüchen Arrhenius', nach welchen das Eigenschaftswort isohydrisch mehr bedeuten soll, als die rein arithmetische Relation zwischen den Leitungsvermögen, entgegen. Als Gesammtresultat der Untersuchung ergiebt sich: 1) In Bezug auf das elektrische Leitungsvermögen und den Leitungswiderstand correspondiren unter einander:

NaCl	LiCl	$\frac{1}{2}(BaCl_2)$	KCl	NH_4Cl
n Mol.	*n* Mol.	*n* Mol.	$\frac{3}{4}$ *n* Mol.	$\frac{3}{4}$ *n* Mol.

2) Der Leitungswiderstand der Mischung zweier Salzlösungen ist fast stets kleiner als das arithmetische Mittel des Leitungswiderstandes der Einzellösungen. Bei correspondirenden Lösungen nähern sich beide Werthe bis zu einem Minimum.

G. Jäger [3]) veröffentlichte Messungen über die elektrische *Leitungsfähigkeit der Lösungen neutraler Salze* von Schwer-

[1]) JB. f. 1884, 117 ff. — [2]) Ann. Phys. [2] 31, 872. — [3]) Monatsh. Chem. 8, 721.

metallen bei steigender Verdünnung und construirte für jedes derselben die Curve des molekularen Leitungsvermögens. Diese läfst sich in keinem Falle durch eine Formel $L = \alpha m + \beta m^2$ darstellen, wenn L die Leitungsfähigkeit, m den Molekulargehalt der Lösung bezeichnet, da dieselbe für die Constanten α und β nicht genügend übereinstimmende Werthe liefert. Zur Untersuchung gelangten: die *Sulfate* von *Kupfer*, *Zink* und *Silber*, die *Nitrate* von *Blei* und *Silber*, die *Acetate* von Kupfer, Silber und Blei, ferner *Brom-* und *Jodzink*. Die Curve für $ZnBr_2$ zeigt die merkwürdige Eigenschaft, dafs sie bei steigender Verdünnung ein Maximum erreicht und dann wieder ziemlich rasch abfällt.

W. Ostwald [1]) veröffentlichte eine neue Folge elektrochemischer Studien. Zunächst constatirt Derselbe, dafs eine auf frühere Untersuchungen [2]) gegründete Vermuthung, nach welcher die molekulare *Leitungsfähigkeit der einbasischen Säuren* mit steigender Verdünnung nach dem gleichen Gesetz zunimmt, um sich einem für die verschiedenen Säuren gleichen Maximalwerthe zu nähern, sich nicht bestätigt. Vielmehr bestätigen neue eingehende Untersuchungen das Ergebnifs von F. Kohlrausch [3]), dafs die Maximalwerthe verschiedener Säuren zwar von gleicher Ordnung, aber nicht gleich sind. Um bei den Messungen die durch den Ammoniakgehalt des destillirten Wassers entstehenden störenden Einflüsse zu vermeiden, wurde dem Wasser in der Destillirblase Kalk und Quecksilberchlorid zugesetzt; der erstere band die ebenfalls störende Kohlensäure, das letztere vereinigte sich in der alkalischen Lösung mit dem vorhandenen Ammoniak zu nichtflüchtigen Quecksilberamidverbindungen. — Die sämmtlichen untersuchten Säuren (*Halogenwasserstoffe*, *Salpetersäure*, *Chlorsäure*, *Ueberchlorsäure*, *Methyl-*, *Aethyl-*, *Propyl-* und *Isobutylschwefelsäure*, *Benzolsulfosäure*, *m-Mononitrobenzolsulfosäure*, (*Pikrinsäure*), *Naphtalinsulfosäure*, *Pseudocumolsulfosäure*) waren auch bei den stärkeren Lösungen dem Maximum des Leitungsvermögens sehr nahe, wie sich aus der geringen Zunahme bei

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 74, 97. — [2]) JB. f. 1884, 264; f. 1885, 273; f. 1886, 267. — [3]) JB. f. 1885, 271.

fortschreitender Verdünnung ergiebt. Bei den stärksten Verdünnungen lagen die Werthe aber mehr als 12 Procent aus einander, waren also keineswegs nahezu gleich. Auch die Annahme, dafs die chemische *Reactionsgeschwindigkeit* der elektrischen Leitungsfähigkeit proportional ist, erscheint hiernach unstatthaft. Beispielsweise sind bei einer gewissen Verdünnung die molekularen Leitungsvermögen verschieden, bei welcher die Katalyse von *Methylacetat* und *Rohrzucker* durch die Säuren in gleicher Weise erfolgt. Die auf das Maximum bezogene relative Leitungsfähigkeit scheint dagegen der Reactionsgeschwindigkeit proportional zu sein. — F. Kohlrausch hatte in einer älteren Arbeit[1]) den Satz aufgestellt, dafs die Leitungsfähigkeit eines Salzes durch die Summe zweier Constanten dargestellt wird, deren eine nur von der Natur der Säure, die andere nur von der Natur der Basis abhängt. Das zunächst für Neutralsalze geltende Gesetz wurde von Ostwald für die untersuchten starken Säuren bestätigt gefunden, bleibt aber auch für die schwachen Säuren anwendbar. Die Neutralsalze, welche untersucht wurden, erhielt Ostwald durch Neutralisation äquivalenter Lösungen, wodurch eine völlige Vergleichbarkeit der Werthe erzielt wurde. Als Basen dienten Natron, Kali und Lithion. Die Beobachtungstabellen zeigen zunächst, dafs die untersuchten Neutralsalze der gleichen Basis ganz bedeutend verschiedene molekulare Leitungsfähigkeit besitzen, so dafs der von Arrhenius[2]) und Bouty[3]) aufgestellte Satz, das molekulare Leitvermögen der *Salze* werde gleich bei grofser Verdünnung, nicht richtig sein kann. Den molekularen Leitvermögen der Salze gehen aber diejenigen der freien Säuren fast genau parallel, so dafs die Differenz zwischen ersteren und letzteren in der That constant ist, wie es das Gesetz von Kohlrausch verlangt. Die Unterschiede, welche also die Basen charakterisirende Constanten darstellen, sind für Natrium am gröfsten; Lithium steht zwischen diesem und Kalium. — Zu den schwachen Säuren übergehend, deren Maximum der directen Messung nicht zugänglich ist, bemerkt Ost-

[1]) JB. f. 1879, 137 f. — [2]) JB. f. 1885, 260 f. — [3]) JB. f. 1884, 262 f.

wald zunächst, dafs das Gesetz von Kohlrausch auch für diese Anwendung finde, sofern die Maximalwerthe sich berechnen lassen, wenn man zu den Werthen der Leitungsfähigkeit ihrer Neutralsalze bestimmte Constanten addirt, welche von der Natur der Basis abhängen. Weiter wird der Satz aufgestellt, dafs die Leitungsfähigkeit der *Neutralsalze* und der freien *Säuren* um so geringer ist, je zusammengesetzter das Anion ist. — Die zahlreichen Versuche mit Natronsalzen dienen diesen Sätzen zur Bestätigung. — Mit letzteren hängt zusammen, dafs bei den schwachen Säuren die Leitungsvermögen der *Kalium-* und *Lithiumsalze* dieselben Unterschiede gegen diejenigen der *Natriumsalze* zeigen, wie bei den starken Säuren. Auch hierzu werden ausführliche Belege gegeben. — Schliefslich lenkt Ostwald die Aufmerksamkeit auf die Geschwindigkeit, mit welcher das molekulare Leitungsvermögen bei der Verdünnung zunimmt. Bei den Salzen zweibasischer Säuren wächst es bedeutend schneller, als bei den einbasischen, in einigen der mitgetheilten Beobachtungen doppelt so schnell. Ostwald ist der Ansicht, dafs dieses Verhalten der zweibasischen Säuren zu ihrer Erkennung benutzt werden kann, wo andere entscheidende Kennzeichen fehlen, wie bei der *Unterschwefelsäure*, die nach ihrer Leitungsfähigkeit sich zweibasisch zeigt, also $H_2S_2O_6$ zu schreiben wäre. Ebenso verhält sich die *Methylendisulfosäure*, von der gleichfalls keiner der charakteristischen Abkömmlinge zweibasischer Säuren bekannt ist. — Ueber mehrbasische Säuren konnten bis jetzt nur wenige Versuche ausgeführt werden; mehrsäurige Basen zeigen kein sehr regelmäfsiges Verhalten.

P. Walden[1]) benutzte die in der zuletzt besprochenen Ostwald'schen Arbeit berührte Thatsache, dafs das molekulare Leitungsvermögen der Salze einbasischer Säuren weniger schnell zunimmt als dasjenige der zwei- und mehrbasischen, zur *Bestimmung der Molekulargrössen von Salzen aus der elektrischen Leitungsfähigkeit* ihrer wässerigen Lösungen. Ohne auf das Zahlenmaterial der Abhandlung näher einzugehen, können wir

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 529.

nur die wichtigsten Schlüsse auf die chemische Natur der untersuchten Salze extrahiren und constatiren, daſs der Ostwald-sche Schluſs sich bestätigt, wonach bei Säuren von derselben Basicität zwar die molekularen Leitfähigkeiten der verschiedenen Salze unter einander keine Uebereinstimmung zeigen, die *Zunahmen* derselben für die progressiven Verdünnungen jedoch innerhalb weniger Einheiten gleich und jedenfalls von derselben Gröſsenordnung sind, während die Salze der Säuren von anderer Basicität weit gröſsere, resp. geringere Unterschiede zeigen. Daſs indessen isomere Verbindungen trotz chemischer Verschiedenheiten nahezu gleiches Leitungsvermögen haben können, ergiebt sich daraus, daſs *Buttersäure* und *Isobuttersäure*, wie auch ihre Alkali- und Magnesiasalze sich elektrochemisch gleich verhalten. Die Magnesia- sowohl als die Natronsalze der Schwefel- und der Selensäure verhalten sich elektrisch analog. Aus den Beobachtungszahlen für *Thioschwefelsäure* wird die Auffassung bestätigt, daſs dieselbe aus Schwefelsäure durch Ersetzung eines Atoms Sauerstoff im Hydroxyl entstehe. *Magnesiumplatincyanür* verhält sich elektrisch wie ein Salz einer einbasischen Säure, wofür eine Erklärung nicht gegeben wird. — Die Isomeren *Maleïn-* und *Fumarsäure* sowohl wie andererseits *Mesakon-* und *Itakonsäure* zeigen eine Verschiedenheit auch in ihren Magnesiasalzen; eine sehr groſse Uebereinstimmung findet dagegen zwischen Mesakon- und Fumarsäure und zwischen Itakon- und Maleïnsäure unter einander statt. — Von dreibasischen Säuren wurden *Citronensäure* und *Aconitsäure* in ihren Magnesiasalzen untersucht; bei diesen zeigten sich keineswegs die Folgerungen bestätigt, welche sich an Ostwald's Aufstellungen knüpfen; ebenso anomal verhielt sich das Magnesiasalz der *Ferrocyanwasserstoffsäure*, während sich das Kalisalz normal zeigte. Der Vergleich des letzteren mit Ferricyankalium liegt der Folgerung zu Grunde, daſs Ferrocyanwasserstoffsäure vierbasisch, Ferricyanwasserstoffsäure dreibasisch ist, die Formeln also nicht verdoppelt werden dürfen. — Zum Schluſs werden einige Messungen anorganischer Salze mitgetheilt, aus denen auf Grund der Ostwald'schen Regel gefolgert wird, daſs *Unter-*

schwefelsäure zweibasisch und *unterphosphorige Säure* einbasisch ist. — Das Verhalten von *Dinatriumphosphat* soll zeigen, dafs es ein Salz einer zweibasischen Säure ist, welches bei zunehmender Verdünnung dem Zerfall unterworfen ist. Von den drei Orthophosphaten soll nur das einfach gesättigte beständig sein, da auch Trinatriumphosphat Anomalien zeigt. — Weiter wird die Analogie zwischen den gleichartig zusammengesetzten Salzen der *Wolfram-*, *Molybdän-* und *Chromsäure* betont; dabei sollen aber erstere Säuren beständige, dagegen Chromsäure unbeständige Salze geben. — Das Verhalten von *Kaliumdichromat* wird als ganz eigenartig bezeichnet. — *Borax* und *metaborsaures Natrium* stimmen in ihrem Leitungsvermögen überein, daher die Metaborsäure auch als zweibasisch aufgefafst werden soll.

G. Jäger's [1]) Berechnung der *Grösse von Molekülen* auf Grund der elektrischen Leitungsfähigkeit von Salzlösungen läfst sich nicht ohne näheres Eingehen auf mathematische Entwickelungen verständlich machen. Dasselbe gilt von der Abhandlung über die relativen Eigenschaften der *molekularen Leitungsfähigkeit von Salzlösungen* [2]).

O. Lodge [3]) veröffentlichte vorläufige Mittheilungen über ausgedehnte Untersuchungen, die *Wanderung der Jonen* und eine experimentelle Bestimmung der absoluten Geschwindigkeit derselben betreffend.

C. Fromme [4]) hat Seine Untersuchungen über die durch schwache elektromotorische Kräfte erzeugte *galvanische Polarisation* fortgesetzt [5]) und mannigfach variirte Versuche mit *Gold-* und *Palladium*-Elektroden angestellt, wie früher mit Platinelektroden. Die Polarisation der verschiedenen Metalle in angesäuertem Wasser zeigt qualitativ dieselben Verhältnisse, so dafs die Resultate der Untersuchungen jedenfalls unter denselben Gesichtspunkten erklärt werden müssen. Fromme sieht in den beobachteten Thatsachen eine Bestätigung Seiner Grundanschauung, dafs 1) eine Zersetzung der als Elektrolyt benutzten, verdünnten

---

1) Monatsh. Chem. 8, 498. — 2) Daselbst S. 725. — 3) Ann. Phys. Beibl. 11, 466. — 4) Ann. Phys. [2] 30, 77, 320, 503. — 5) JB. f. 1886, 272.

Schwefelsäure in Wasserstoff und Sauerstoff durch alle, auch die kleinsten elektromotorischen Kräfte eingeleitet werde und 2) ein Eindringen eines der beiden Gase in die Elektroden stattfinde. Auf die Einzelnheiten der Untersuchungen einzugehen, verbietet der Umfang und die Reichhaltigkeit der Mittheilungen.

F. Streintz [1]) hat Messungen über die *Polarisation von Aluminium- und Silberelektroden* in verdünnter Schwefelsäure und ihre Abhängigkeit von der elektromotorischen Kraft der stromgebenden Kette angestellt. Dieselben ergeben das überraschende Resultat, dafs die Sauerstoff-Polarisation einer Aluminiumelektrode innerhalb weiter Grenzen (1,1 bis 19,2 Volt) der elektromotorischen Kraft der Kette proportional geht, während der Gang der Wasserstoff-Polarisation grofse Unregelmäfsigkeiten zeigte. Aus den Versuchsreihen mit Silberelektroden geht hervor, dafs beim Silber die Sauerstoff-Polarisation bei einer elektromotorischen Kraft von nahezu 3,3 Volt einen Maximalwerth erreicht, welcher 1,3 bis 1,4 Volt beträgt, während die Wasserstoff-Polarisation schon bei einem von zwei Daniell-Elementen gelieferten Strom sich auf dem Maximalwerthe von 0,96 Volt befindet.

M. Corsepius [2]) stellte Beobachtungen über die *Polarisation und Passivität des Eisens* an; die Messungen haben bezüglich der bekannten anomalen Polarisationserscheinungen beim Eisen keine allgemeineren Gesetzmäfsigkeiten ergeben, weshalb die Abhandlung keinen Auszug gestattet.

Bezüglich der Beobachtungen von E. L. Nichols und W. S. Franklin [3]) über die Zerstörung der *Passivität des Eisens* in Salpetersäure unter dem Einflufs des Magnetismus mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

R. von Malapert [4]) hat eine besondere Einrichtung construirt, um bequem mehrere *Elektrolysen* gleichzeitig in demselben Stromkreise ausführen zu können.

O. Lodge [5]) veröffentlichte eine Vergleichung zwischen den

[1]) Ann. Phys. [2] 32, 116. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 11, 272. — [3]) Sill. Am. J. [3] 34, 419. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 26, 56. — [5]) Ann. Phys. Beibl. 11, 836.

Ansichten von Arrhenius und Armstrong über die *Elektrolyse.* Die Theorie von Arrhenius ist früher [1]) skizzirt worden. Nach Armstrong sollen die positiven und negativen Atome einer Verbindung nicht vollständig äquivalent und die gewöhnlichen Moleküle nicht gesättigt sein. Infolge der residuellen Affinität bilden sich in concentrirten Lösungen complexe *Moleküle*, welche bei der Verdünnung mehr und mehr zerfallen. Wenn eine Salzlösung gar keine dissociirten Moleküle enthält, so leitet zunächst ein elektrolysirender Strom eine Wanderung der Moleküle ein und das Dazwischentreten von Wassermolekülen beginnt dann in zweiter Linie den Dissociationsprocefs. Das Lösungsmittel strebt, die complexen Moleküle zu zerlegen, kann es aber erst bei Wirkung einer elektromotorischen Kraft thun. — Lodge will diese Anschauung nicht adoptiren und meint, dafs einfache Moleküle auch so stark gebunden sein können, dafs erst eine bestimmte elektromotorische Kraft erforderlich ist, um sie zu trennen, dafs aber in Lösungen die Moleküle sich zu Aggregaten und Hydraten verbinden können, wobei immer einzelne Atome ganz oder partiell frei sein werden (?). — Armstrong macht gegen die Atom-Dissociationstheorie geltend, dafs ihr zufolge die meisten Körper Elektrolyten sein müfsten, es aber nicht sind, dafs Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff sehr verschiedene Stabilität, aber dennoch gleich gute molekulare Leitungsfähigkeit besitzen, dafs die Silberhaloide sehr stabile Verbindungen und doch sehr gute Leiter und Elektrolyte sind, ferner dafs alkoholische Lösungen sehr schlecht leiten, obwohl der Alkohol die dissociirten Atome nicht von einander fern halten kann. Er wendet gegen die Ansicht von F. Kohlrausch ein, dafs in sehr verdünnten Lösungen wesentlich nicht das Salz leite, gegen die Meinung von Arrhenius, dafs man nicht die Leitung von Ammoniaklösung der Bildung von etwas Ammoniumhydrat zuschreiben müsse u. s. w. Nach Ostwald steigt die Leitungsfähigkeit von organischen Säuren, Hydrozimmtsäure, Zimmtsäure, Phenylpropionsäure, je weniger Wasserstoff sie enthalten, während sie durch den Strom in Wasserstoff und den

---

[1]) JB. f. 1885, 260 f.

Rest zerlegt werden. Dafs bei der Fortnahme von Wasserstoff diese Säuren sich stärker dissociiren und dadurch besser leiten sollen, ist nach Armstrong nicht einzusehen, da doch der Rest seine Affinität zu Wasserstoff nicht vermindern kann.

T. C. Fitzpatrick[1]) veröffentlichte Untersuchungen über die *Rolle des Lösungsmittels bei der elektrolytischen Leitung.* Er studirte zu dem Zwecke, die Art der Einwirkung des Lösungsmittels auf den Elektrolyten aufzudecken, das Verhalten verschiedener *Salze* in Wasser, *Aethyl*- und *Methylalkohol*-Lösungen. Die Voruntersuchung dieser Lösungsmittel allein ergab, dafs Methylalkohol bedeutend besser als Wasser leitet, Aethylalkohol dagegen schlechter; alle drei greifen die Glasgefäfse in geringem Grade an. Von Salzen wurden untersucht: Calciumchlorid und -nitrat, Lithiumchlorid und -nitrat, Magnesiumchlorid und -nitrat, Ferrichlorid und *Mercurichlorid.* Letzteres besitzt die merkwürdige Eigenschaft, dafs seine Lösungen nur wenig besser leiten als die Lösungsmittel allein, gleichviel ob diese Wasser oder ein Alkohol sind; da das Salz sich in Alkohol besser löst als in Wasser, scheint somit ein Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Leitungsfähigkeit nicht zu bestehen. — Alle Lösungen enthielten äquivalente Salzmengen und wurden durch Zusatz des Lösungsmittels allmählich verdünnt. — Bemerkenswerthe allgemeinere Gesetzmäfsigkeiten hat die Untersuchung nicht ergeben; die Resultate führen zu einer Auffassung über die Rolle des Lösungsmittels, welche in den wesentlichsten Zügen mit Armstrong's (S. 316) Anschauungen übereinstimmt. Der Hypothese, welche Arrhenius[2]) über die elektrolytische Leitung aufgestellt hat, vermag auch Fitzpatrick sich nicht anzuschliefsen. Die Einwirkung des Lösungsmittels auf den Elektrolyten scheint eine zweifache zu sein: a) eine Zersetzung des Salzes, welche von der Temperatur, dem Lösungsmittel und dem Grade der Verdünnung abhängt, b) die Bildung von *Molekülgruppen* in den Lösungen, welche sich bei fortschreitender Verdünnung dissociiren.

---

[1]) Phil. Mag. [5] 24, 377. — [2]) JB. f. 1885, 260 f.

H. von Helmholtz[1]) theilt Untersuchungen über die *Elektrolyse des Wassers* mit, welche den früher von Ihm theoretisch vertretenen Satz, dafs die zur Zersetzung nöthige elektromotorische Kraft von dem Druck des entwickelten Knallgases abhängig ist, zu Beweisen dienen. Zu diesem Zwecke construirte Er eine barometrische Zersetzungszelle, ein Voltameter in Verbindung mit einer Art Sprengel'schen Luftpumpe, deren Beschreibung dieser Berichterstattung nicht möglich ist. Die untere Grenze für die Gasentwickelung wurde zwischen 1,64 und 1,63 Volt gefunden bei einem Druck des Knallgases von 10 mm Wasser, während bei Atmosphärendruck die Grenze 1,79 bis 1,78 Volt war.

F. Richarz[2]) hat in Fortsetzung einer früheren Arbeit[3]) die Entstehungsweise von *Wasserstoffsuperoxyd* an der Anode bei der *Elcktrolyse verdünnter Schwefelsäure* studirt und das Verhältnifs untersucht, in welchem das gebildete Superoxyd zu der Menge der *Ueberschwefelsäure* steht, welche nach Berthelot[4]) durch einen secundären elektrolytischen Procefs aus der Schwefelsäure entsteht. Dabei wurde, um eine sichere Bestimmung des Superoxyds neben S_2O_7 zu ermöglichen, als Reagens die Titansäure oder eines ihrer Salze, welche mit ersterem bekanntlich einen gelben Körper bilden, benutzt; die quantitative Bestimmung desselben geschah durch Titriren mit Permanganatlösung von genau bekanntem Gehalt; die übrigbleibende Säure S_2O_7 wurde durch Zusatz einer bekannten Menge Eisenvitriol und Zurücktitriren mit Permanganat bestimmt. — Es wurde nachgewiesen, dafs entgegen der Ansicht von Traube[5]) wirklich Wasserstoffsuperoxyd an der Anode gebildet wird, und die quantitative Untersuchung der Flüssigkeit nach Unterbrechung der Elektrolyse zeigte, dafs dann eine spontane Zersetzung der Superoxyde eintritt, wobei H_2O_2 stabiler ist, als S_2O_7. Diese Erscheinung leitet Richarz zu dem Schlufs, dafs bei der Elektrolyse, nachdem zuerst Ueberschwefelsäure entstanden ist, dieses zu einer Oxydation des Wassers Ver-

---

[1]) Berl. Acad. Ber. 1887, 749. — [2]) Ann. Phys. [2] 31, 912. — [3]) JB. f. 1885, 283. — [4]) JB. f. 1878, 201; f. 1880, 109. — [5]) JB. f. 1886, 325 ff.

anlassung giebt. Die Menge des durch diesen rein chemischen Procefs erzeugten Wasserstoffsuperoxyds nimmt während des Stromdurchganges nicht über eine gewisse Grenze hinaus zu, während S_2O_7 sich in stets steigender Menge bildet, um nach Unterbrechung des Stromes wieder activen Sauerstoff abzugeben und damit zur Vermehrung des Superoxyds während der Ruhezeit Gelegenheit zu geben. Des Weiteren folgert Richarz, dafs der Verlauf des besprochenen chemischen Processes endgültig zeigt, dafs die Schwefelsäure- nicht aber die Wassermoleküle durch die Elektrolyse zerlegt werden.

Eine Abhandlung von M. Traube[1]) über die *elektrolytische Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds an der Anode* ist im Wesentlichen eine Polemik gegen die eben besprochene Arbeit von Richarz. Traube hielt durch Seine[2]) früheren Arbeiten für ausgemacht, dafs „Wasser durch Sauerstoffatome nicht oxydirbar sei, auch nicht durch solche, die sich angeblich aus der Ueberschwefelsäure ablösen sollen“. Der Vorgang an der Anode soll folgendermafsen erklärt werden: Es bildet sich zunächst *Ueberschwefelsäure*, indem sich ein an der Anode nascirendes Sauerstoffatom mit einem in der Schwefelsäure enthaltenen zu einem Molekül vereinigt, etwa nach der Gleichung $2S.O_4H_2 + O = S_2O_6(O_2)H_2 + H_2O$, während nachher die Ueberschwefelsäure zerfällt: $S_2O_6(O_2)H_2 + 2H_2O = (O_2)H_2 + 2SO_4H_2$.

S. P. Thompson[3]) wurde durch die bekannte Thatsache, dafs ein *elektrolytischer Niederschlag von Legirungen*, wie Messing, Bronze, Neusilber aus Cyanidlösungen oder neutralen Lösungen mit Cyankalium im Ueberschufs erhalten werden kann, veranlafst, die elektromotorische Kraft verschiedener Metalle in *Cyankalium*lösungen zu studiren, um die Ursache des Vorganges aufzuklären. Er fand, dafs in Lösungen ihrer Cyanide *Zink* sowohl wie *Kupfer* eine von der Concentration der Lösung abhängige Potentialdifferenz gegen Kohle besitzen, und dafs ein Gemisch der Lösungen beider Cyanide erhalten werden kann, in welchem Kupfer und

---

[1]) Ber. 1887, 3345, 3352; Berl. Acad. Ber. 1887, 1041. — [2]) JB. f. 1886, 325 ff. — [3]) Chem. News 55, 300; Lond. R. Soc. Proc. 42, 387.

Zink gleiche elektromotorische Eigenschaften besitzen. Der Satz, dafs aus einem Gemisch elektrolytischer Lösungen zuerst das elektropositivere Metall abgeschieden wird, erleidet daher nach Thompson nur scheinbar eine Ausnahme. Die Zusammensetzung des Niederschlages wird durch die Stromstärke beeinflufst, da von dieser die Polarisation der Elektroden und die Aenderungen in der Dichte der Lösung von den Elektroden abhängt.

H. Jahn[1]) fand die Gültigkeit des *Joule'schen Gesetzes* auch bei der Zersetzung von *Antimontrichlorid* bestätigt[2]), selbst in den Fällen, wo sich aus concentrirteren Lösungen und stärkeren Strömen das Antimon in der explosiven Modification abschied. Die hierbei auftretende relativ bedeutende Polarisation gestattete die Frage zu entscheiden, ob der von der Polarisation herrührende Antheil der Stromenergie zur Wärmeentwickelung beiträgt. Es war nur nicht auszumachen, dafs die gesammte Polarisationsenergie in Wärme übergeht. — Bei der *Elektrolyse* der Antimonlösungen soll ein bedeutender Uebergangswiderstand entwickelt werden. — Schliefslich sei bemerkt, dafs nach einer nicht veröffentlichten Notiz von Pebals' die *Explosionswärme des Antimons* 21 cal. für 1 g Antimon beträgt.

Duter[3]) fand bei der *Elektrolyse alkalischer Lösungen* (wässeriger Lösungen von Kali, Natron, Kalk, Baryt), dafs das Volumen des an der Anode ausgeschiedenen Sauerstoffs kleiner blieb als die Hälfte des Wasserstoff-Volumens an der Kathode. Die Lösung an der Anode gab bei nachheriger Erwärmung mehr Gas ab, als absorbirt worden sein konnte, weshalb die Vermuthung gerechtfertigt erscheint, dafs sich eine höher oxydirte Verbindung, vielleicht Wasserstoffsuperoxyd, in der Lösung gebildet habe. Dieselbe kann durch Säuren in Freiheit gesetzt werden. — Das Verhältnifs des Sauerstoffs zum Wasserstoff ist schwankend; bei Anwendung einer Drahtkathode gegenüber einer grofsen Platinanode war es nur 1 : 4.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 31, 925. — [2]) JB. f. 1885, 250. — [3]) Compt. rend. 104, 354.

Ueber die von J. Habermann[1]) ausgeführten *elektrolytischen Zersetzungen organischer Substanzen* hat der JB. bereits berichtet[2]).

H. Debray und Péchard[3]) richteten in einer Untersuchung über die *Veränderung der Retortenkohle bei der Elektrolyse*, wenn dieselbe als positive Elektrode bei Zersetzung der Säuren dient, Ihr Augenmerk auf die Beschaffenheit der zu Pulver zerfallenden *Kohle*, während bekanntlich Bartoli und Papasogli[4]) die Veränderung der elektrolytischen Flüssigkeit untersuchten. Sie fanden, dafs die pulverige Kohle Sauerstoff, Wasser und selbst Stickstoff enthält, wenn salpetrige Säure zersetzt wird. Wird sie nach der Elektrolyse gewaschen und gut getrocknet, so verbrennt sie bei Erhitzung in einem Glaskolben unterhalb der Rothgluth. Dabei entsteht Kohlensäure, Kohlenoxyd und ausserdem, nach der Elektrolyse von Salpetersäure, Stickstoff. Die verbrannte Kohle giebt dann noch bei lebhafter Rothgluth Kohlenoxyd und Kohlensäure ab, ohne ihre Eigenschaften sichtbar zu verändern. — Es werden zwei Analysen solcher Kohlenpulver mitgetheilt.

J. Gubkin[5]) beobachtete, dafs in der Berührungsfläche zwischen Salzlösungen und einer Dampf- oder Gasatmosphäre im Vacuum *elektrolytische Metallabscheidung* stattfand, wenn mittelst eines in das Gas und eines in die Flüssigkeit eingeführten Platindrahtes der elektrische Strom eines vielgliedrigen Accumulators durchgeleitet wurde, so dafs sich die im Gase befindliche Elektrode mit negativem Glimmlicht bedeckte. In der Luft trat ebenfalls die Metallabscheidung ein, wenn als Stromquelle ein Inductorium benutzt wurde.

F. Mengarini[6]) giebt in einer Mittheilung über *Elektrolyse des Weines* Nachricht über Beobachtungen, denen zu Folge der elektrische Strom einen bedeutenden beschleunigenden Einflufs auf den Gährungs- und Klärungsprocefs des Weines ausübt. Die Details der Mittheilung lassen einen brauchbaren Auszug nicht zu.

---

[1]) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **94**, 533. — [2]) JB. f. 1886, 278. — [3]) Compt. rend. **105**, 27. — [4]) JB. f. 1882, 163; f. 1883, 223. — [5]) Ann. Phys. [2] **32**, 114. — [6]) Gazz. chim. ital. **17**, 441.

A. Elsas[1]) stellte in einer Abhandlung über die *Nobili-schen Farbenringe* und verwandte *elektrochemische Erscheinungen* die Vermuthung auf, dafs im Allgemeinen auf einer Metallplatte, in welche ein von einer punktförmigen Elektrode ausgehender Strom durch eine elektrolytische Flüssigkeit hindurch geleitet wird, nicht ein homogener Niederschlag entstehe, der zu der blofs optischen Erscheinung der Farbenringe Veranlassung giebt. Dasselbe gilt bei Anwendung drahtförmiger Elektroden, die zur Metallplatte senkrecht stehen. Versuche mit *Kupfervitriol*lösungen z. B. zeigen, dafs auf der als Kathode fungirenden Platte Ringe entstehen, die zum Theil Sauerstoffverbindungen des Kupfers, zum Theil Modificationen des Metalles sind. — Um die Vorgänge innerhalb des Elektrolyten der Beobachtung zugänglich zu machen, stellte Elsas aus einem Gypsbrei, der mit einer elektrolytischen Lösung angerührt wurde, feste leitende Platten her, und brachte vor dem Erstarren cylindrische Elektroden (Nadeln) einander parallel in dieselben. Wurde die elektrolytische Platte auf einer nichtleitenden Unterlage gegossen, so bildeten sich beim Durchleiten des Stromes von einer Nadel zur anderen um jede derselben concentrische, gefärbte Ringe. Diese zeigen, dafs in verschiedenen Entfernungen von den Elektroden verschiedenartige Processe vor sich gehen, die nicht lediglich von der continuirlich sich ändernden Stromstärke abhängen können. War die untere Fläche der elektrolytischen Platte in Berührung mit einer Metallplatte, so bildeten sich auf dieser Nobili'sche Ringe, und zwischen diesen und den die drahtförmigen Elektroden umgebenden Ringen in der Gypsplatte war ein deutlich sichtbarer Zusammenhang; jedoch konnte die Ursache der Erscheinung nicht erklärt werden. — Im Uebrigen hat die Abhandlung mehr physikalisch-theoretisches Interesse.

F. Kohlrausch[2]) gründet auf die Thatsache, dafs die Nadel eines Differentialgalvanometers oder des Galvanoskops in der Wheatstone'schen Brücke bei Widerstandsbestimmungen mit inducirten Strömen Zuckungen macht, wenn in einem der Zweige

---

[1]) Ann. Phys. [2] 30, 620. — [2]) Daselbst [2] 31, 594.

Selbstinduction stattfindet, eine Methode zur Bestimmung der *Selbstinduction eines Leiters*, welche wesentliche Dienste leisten wird, wenn es sich um schnelle Bestimmung dieser Gröfse handelt und es nur auf eine Genauigkeit von einem oder einigen Procenten ankommt.

N. Livschütz[1]) hat Untersuchungen über die vortheilhafteste Einrichtung und das eigenthümliche Verhalten des *Romershausen'schen Magnetinductoriums* angestellt.

Eine Untersuchung von H. Hertz[2]) über sehr schnelle *elektrische Schwingungen* ergiebt als wichtigstes Resultat den experimentellen Nachweis der elektrodynamischen *Inductionswirkung* eines oscillirenden Entladungsstromes in einem ungeschlossenen metallischen Leiter auf einen benachbarten ungeschlossenen Leiter. — Die primären elektrischen Schwingungen, welche Hertz zur Erregung der Inductionswirkung benutzt, rührten von der Entladung eines grofsen Ruhmkorff'schen Inductoriums her, dessen Pole einen geradlinigen Kupferdraht, mit gröfseren Conductoren an den Enden, in der Mitte unterbrachen. Die durch das Selbstpotential und die Capacität dieses Leitersystems bestimmte Schwingungsdauer der Entladung konnte nur mit Hülfe der Theorie geschätzt werden und rechnete nach Hundertmilliontel einer Secunde, so dafs diese Entladungsschwingungen sich gerade in die Mitte zwischen die akustischen Schwingungen der ponderablen Körper und die *Lichtschwingungen des Aethers* stellen. Dem 3 m langen inducirenden Draht wurde ein aus 2 mm dickem Kupferdraht gebogenes Rechteck von 80 cm Breite und 120 cm Länge mit den Breitseiten parallel gegenübergestellt. Die entferntere Breitseite war in der Mitte unterbrochen, um ein Funkenmikrometer aufnehmen zu können. Die Inductionswirkung machte sich dann durch das Auftreten von Entladungsfunken zwischen den Mikrometerkugeln des secundären Leiters bemerkbar, die natürlicherweise um so gröfsere Länge hatten, je näher der secundäre Stromkreis dem primären stand. Auch in einem ungeschlossenen Leiter, einem geraden Kupfer-

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 11, 557. — [2]) Ann. Phys. [2] 31, 421.

drahte mit Kugeln von 10 cm Durchmesser an den Enden, in dessen Mitte das Funkenmikrometer eingefügt wurde, trat die Inductionserscheinung auf. — Weitere Versuche führten zu dem Nachweise, dafs die Induction am stärksten wirkt, wenn die beiden Leitersysteme gleiche Schwingungsdauer haben, dafs also die elektrischen Schwingungen auch Resonanzerscheinungen zeigen. Hertz bildete ein Quadrat von 75 cm Seitenlänge aus Kupferdraht und stellte dieses einem primären Entladungskreise gegenüber, welcher Seiner Berechnung nach eine etwas gröfsere Schwingungsdauer haben mufste. Die Capacität des secundären Kreises und damit seiner Schwingungsdauer wurden dann durch Anhängen von Drahtstücken an seinen Enden vermehrt, wobei die Funkenlänge bis zu 3 mm zunahm, während eine weitere Vermehrung der Capacität wieder eine Verkürzung der Funken nach sich zog. Die Funkenlänge von 3 mm konnte hierauf wieder erreicht werden, wenn die Länge des primären Kreises durch Verschieben der Conductorkugeln auf dem Drahte desselben verringert wurde. — Während an den Enden der secundären Strombahn das Potential zwischen zwei Grenzen beständig hin und her schwankt, mufs die Mitte des Leiters einen stets gleichen, mittleren Potentialwerth besitzen und somit einen Schwingungsknoten darstellen. Dafs dies wirklich der Fall ist, liefs sich demonstriren durch eine kleine Kugel, welche dem Draht genähert wurde; geschah die Annäherung in einiger Entfernung von der Mitte, so sprangen Funken über, während die Funken ausblieben in der Nähe des Knotenpunktes. — Waren die beiden Leiter in Resonanz, so wurde die Funkenlänge der secundären Bahn nicht geändert, wenn ein Conductor den Knotenpunkt berührte, dagegen wurde die Resonanz gestört, sobald der Conductor in Berührung mit einem anderen Punkt der secundären Leitung trat. — Bezüglich einer Reihe von Vorversuchen, welche in der besprochenen Arbeit mitgetheilt werden, bemerkte Hertz[1]), dafs ähnliche Versuche schon 1870 von v. Bezold angestellt wurden.

[1]) Ann. Phys. [2] 31, 543.

Derselbe[1]) beobachtete gelegentlich Seiner obigen Untersuchungen über elektrische Schwingungen, dafs das *Licht* einen Einflufs auf die *elektrische Entladung* hat, insofern der Entladungsfunke eines Inductoriums eine gröfsere Länge haben kann, wenn die Funkenstrecke mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, als ohne die Bestrahlung. Am wirksamsten ist das Licht eines anderen Entladungsfunkens, und die Erscheinung läfst sich in einfachster Weise hervorrufen, indem man in denselben Stromkreis zwei Inductorien mit gemeinsamem Interruptor einschaltet, die Entladung des einen zwischen den Kugeln eines Funkenmikrometers vor sich gehen läfst und die beiden Funkenstrecker in einen nicht zu grofsen Abstand parallel aufstellt. Wird dann das Mikrometer auf das Maximum der Funkenlänge eingestellt, so erlöschen die Funken in ihm vollständig, wenn man zwischen die Apparate eine Platte von Metall, Glas etc. bringt, oder das Mikrometer in gröfsere Entfernung von der anderen Funkenstrecke bringt. Auch der elektrische Lichtbogen wirkt in ähnlicher Weise auf die Entladung; werden die Polkugeln eines Inductoriums so weit auseinandergezogen, dafs der Funke eben nicht mehr übergeht und entzündet in 1,2 bis zu 4 m Abstand den Lichtbogen, so treten die Funken wieder auf. In geringerem Grade wirkt Magnesiumlicht, Drummond'sches Kalklicht, die Kerzenflamme und die Flamme von Gas, Holz, Benzin u. s. w. Unwirksam waren dagegen weifsglühendes Platin, die Phosphorflamme, brennendes Kalium und Natrium; auch Sonnenlicht zeigte sich unwirksam. — Nicht alle Körper heben die Wirkung der die Funkenbildung begünstigenden Strahlen auf; fast völlig durchlässig für dieselbe sind Marienglas und Bergkrystall. Die Flüssigkeiten und Gase erwiesen sich theils durchlässig, theils undurchlässig für die Wirkung. — Der gröfste Theil der Abhandlung dient dem Nachweise, dafs die Einwirkung der Strahlung auf den elektrischen Funken wirklich eine Lichtwirkung ist und nicht in einem Wärmeeffect oder in einer elektrodynamischen oder elektrostatischen Induction ihren Grund hat.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 31, 983; Berl. Acad. Ber. 1887, 487.

Weiter theilte H. Hertz[1]) Beobachtungen über elektrodynamische *Inductionserscheinungen*, welche durch die elektrischen Vorgänge in Isolatoren hervorgerufen werden, mit. Die Inductionswirkung eines primären Leiters, in welcher sehr schnelle elektrische Schwingungen nach der oben besprochenen Methode erregt wurden, auf einen secundären, auf gleiche Schwingungsdauer gebrachten Leiter wurde zum Nachweise der Induction durch Isolatoren benutzt. Dabei wurde der secundäre Leiter in solche Lage zur primären gebracht, dafs die auf seine verschiedenen Theile wirkenden Kräfte sich aufhoben und die Funken in demselben verschwanden. Werden einem solchen System zweier in Resonanz befindlicher Leiter andere Leiter genähert, so wird das Gleichgewicht der elektrischen Kräfte gestört und es treten im secundären Leiter die Funken wieder auf. Dasselbe geschieht, wenn gröfsere Massen von Isolatoren in die Nähe des Systems gebracht werden, und mit dieser Erscheinung beschäftigt sich die neueste Untersuchung von Hertz, auf deren Versuchsanordnungen und speciellen Resultate hier leider nicht näher eingegangen werden kann.

Die Discussion zwischen E. Edlund[2]) und E. Hoppe[3]) über die *unipolare Induction* bewegt sich meist auf theoretischem Gebiete und betrifft die Frage, ob ein rotirender *Magnet* auf seiner Oberfläche freie *Elektricität* erzeugen kann. Edlund bejaht dieselbe und gründete auf Seine Auffassung eine Erklärung der Elektricitätsentwickelung in der Erdatmosphäre; Hoppe dagegen stellt auf Grund von Experimentaluntersuchungen und theoretischen Erwägungen eine solche Electricitätsentwickelung in Abrede.

Auch F. Exner und P. Czermak[4]) beschäftigten sich in einer Experimentaluntersuchung über die *unipolare Induction* mit der obigen Theorie Edlund's. Sie liefsen in geeigneter Weise einen Magneten mit einer angelegten Leitung gleich schnell rotiren,

---

[1]) Berl. Acad. Ber. 1887, 885. — [2]) Ann. Phys. [2] 30, 655; Ann. chim. phys. [6] 11, 145; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 95, 97; Phil. Mag. [5] 24, 401. — [3]) Ann. Phys. [2] 32, 297. — [4]) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 94, 357.

wobei nach Edlund in dieser ein Strom hätte entstehen müssen, der indessen nicht constatirt werden konnte. Die Einwände Edlund's gegen die herrschende Faraday'sche Theorie der Erscheinung werden sodann durch theoretische Betrachtungen widerlegt.

A. Schuster's [1]) neue Versuche über die *Entladung der Elektricität durch Gase* [2]) können nur erwähnt werden, da eine kurze Darlegung derselben nicht wohl möglich ist. Das wichtigste Ergebnifs der Untersuchung ist der Nachweis, dafs in einem luftverdünnten Raume, innerhalb dessen eine continuirliche elektrische Entladung unterhalten wird, sich ein Zustand herstellt, bei welchem zwischen Hülfselektroden auch durch kleine elektromotorische Kräfte ein die Luft durchfliefsender Strom erzeugt werden kann. Schuster ist der Ansicht, dafs zwischen einem Gase und einem Metall in Contact keine endliche Potentialdifferenz bestehen kann und daher keine endliche Grenze für die elektromotorische Kraft, welche den Durchgang der Elektricität veranlafst, gefunden werden kann; bei den getroffenen Versuchsanordnungen liefs sich die Potentialdifferenz, welche zur Constatirung eines Stromes erforderlich war, nicht unter $^1/_4$ Volt bringen.

A. Heritsch [3]) theilt einige Versuche über die *elektrischen Erscheinungen in Entladungsröhren* mit, welche Ihn zu dem Schlusse geführt haben, dafs zum Auftreten des *Phosphorescenzlichtes* im Vacuum keine inneren Elektroden nöthig seien, sondern die Zuleitung der Elektricität zur äufseren Glaswand genüge. Den directen Beweis hierfür lieferte Er mittelst einer an beiden Enden zugeschmolzenen Röhre, auf deren äufseren Oberfläche nur zwei 15 cm von einander entfernte und mit den Polen einer Holtz'schen Influenzmaschine verbundene Stanniolringe aufgeschoben waren. Bei einem inneren Drucke von ungefähr 0.003 mm trat helles Phosphorescenzlicht auf, jedoch nur in der Nähe des negativen Pols.

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 42, 371. — [2]) JB. f. 1884, 258. — [3]) Ann. Phys. [2] 30, 660.

S. Arrhenius[1]) bespricht in einer Abhandlung über das *Leitungsvermögen phosphorescirender Luft* die Erscheinung, daſs in einer Vacuumröhre, durch welche der Strom einer Inductionsmaschine geht, die Luft auch in denjenigen Theilen der Röhre leitend gemacht wird, welche vom Strome nicht durchflossen werden. Arrhenius beobachtete mit einer rechtwinkelig gebogenen Röhre; an der Biegungsstelle war im Innern eine Platinplatte angebracht, und als zweite Elektrode für den Strom der Holtz'schen Maschine diente ein an dem einen Ende der Röhre eingeschmolzener Draht. In dem anderen Schenkel befanden sich senkrecht zur Axe der Röhre eingeschmolzene Drähte, von denen je zwei einander gegenüberstehende mit den Polen einer galvanischen Batterie verbunden wurden. Der Batteriestrom ging durch die Luft, wenn die Influenzmaschine fungirte, und es wurde die Intensität desselben gemessen bei Anwendung der verschiedenen Elektrodenpaare, um die Abhängigkeit von der Entfernung zwischen der Durchgangsstelle und der Platinplatte zu ermitteln, unter verschiedenen Drucken, bei verschiedenen elektromotorischen Kräften u. s. w. Das Leitungsvermögen der Luft von der als Anode dienenden Platte war sehr klein im Verhältniſs zu der Leitungsfähigkeit, welche beobachtet wurde, wenn die Platte Kathode war. Auf die Einzelheiten der Versuche und die auf dieselben erbauten weitgehenden Schlüsse kann nicht näher eingegangen werden.

E. Warburg[2]) hat in einer umfangreichen Abhandlung Messungen über das *Kathodengefälle bei der Glimmentladung in verdünnten Gasen* niedergelegt. Er bediente sich bei dem Studium der Entladungen nach dem Vorgang von Hertz[3]) eines Planté-schen Accumulators von 1000 Elementen, der durch zehn Bunsen'sche Elemente geladen werden konnte mit Hülfe einer zweckmäſsigen Vorrichtung zur Nebeneinanderschaltung der in fünf Gruppen getheilten Elemente. Für die Messungen der Potentialdifferenz zwischen der Kathode und einem Punkte an

---

[1]) Ann. Phys. [2] 32, 545. — [2]) Daselbst [2] 31, 545. — [3]) JB. f. 1883, 194.

der Grenze des negativen Glimmlichtes adoptirte Er das Verfahren, welches Warren de la Rue und Müller[1]) sowie Hittorf[2]) anwendeten, eine Sonde einzuführen und deren Potentialdifferenz mit der Kathode als das Gefälle zu betrachten. Die Röhren waren ähnlich der Hittorf'schen. Die Versuche sind natürlicherweise nicht kurz zu bezeichnen; es wurde die Entladung in Stickstoff und Wasserstoff unter Anwendung verschiedener Elektroden studirt. — Das charakteristische Resultat der Arbeit ist die Erklärung des grofsen Kathodengefälles durch eine chemische Reaction an der Kathode. Die Lichtentwickelung soll einen intramolekularen Vorgang anzeigen, der entweder ein chemischer ist, oder einem solchen nahe steht. Es wird eine Arbeit geleistet, die durch das Product aus Stromstärke und Kathodengefälle gemessen wird. Diese soll in einer Zersetzung des Gases bestehen, die aber wegen fortwährender Wiedervereinigung der Producte keine fortschreitende ist. Der Zersetzung soll die Contactwirkung der Kathode widerstehen. Es bleibt unentschieden, ob man in reinen Gasen eine Zerlegung von *Wasserstoff*- oder *Stickstoff*-Molekülen anzunehmen hat, oder ob nicht vielmehr das grofse Kathodengefälle in absolut reinen Gasen verschwindet. Die Thatsache, dafs das Gefälle im Stickstoff um 50 Proc. variiren kann, je nach der Beimengung fremder Substanzen, deutet auf die letztere Annahme hin. Auch bei Wasserstoff war das Kathodengefälle um so kleiner, je reiner das Gas und die Elektroden waren. Um die unentschieden bleibende Frage zu erledigen, sollen weitere Versuche unter ganz neuen Cautelen bei der Reinigung angestellt werden.

L. Boltzmann[3]) stellte Untersuchungen über die *Wirkung des Magnetismus auf elektrische Entladungen in verdünnten Gasen* an und constatirte mit Hülfe einer plattgedrückten Geifsler-schen Röhre, welche die Gestelt eines Rhombus hatte und Elektroden an den vier Ecken besafs, dafs in einer Luftschicht mit 2 bis 5 mm Gasdruck durch den Magneten eine elektro-

[1]) JB. f. 1878, 156. — [2]) JB. f. 1883, 195. — [3]) Ann. Phys. [2] 31, 789.

magnetische Erscheinung hervorgerufen wird, analog dem Hall-schen Phänomen in einer Wismuthplatte.

Magnetisch-chemische Untersuchungen.

A. P. Chattock[1]) beschrieb als *magnetisches Potentiometer* eine Einrichtung zur Untersuchung des Magnetismus an verschiedenen Stellen eines Magneten. Dieselbe besteht aus einer Drahtspirale, welche auf einem biegsamen Kautschuckcylinder aufgewunden ist. Das eine Ende des Cylinders ist festgeklemmt, das andere wird über den Magneten hingeführt, und der in der Spirale entstehende Inductionsstrom wird gemessen.

Mascart[2]) besprach eine Methode, die *Pole der Magnete* zu bestimmen, welche mit einer von van Rees[3]) angegebenen principiell übereinstimmt.

C. Decharme[4]) lieferte Zeichnungen und Beschreibungen *isogoner und isocliner magnetischer Curven*, d. h. der geometrischen Oerter aller Punkte der Projectionsebene, von welcher aus ein in dieser sich bewegender Magnetpol dieselbe Ablenkung der Declinations- resp. der Inclinationsboussole hervorbringt.

A. von Waltenhofen[5]) hat die Gültigkeit seiner *Magnetisirungsformel*[6]) neuerdings an mehreren Elektromagneten geprüft, deren Kerne zwischen 56 und 174000 g betrugen. Die Werthe der Magnetisirungscoëfficienten variirten dabei zwischen 0,12 und 0,15.

T. T. P. B. Warren[7]) empfiehlt in einer Note über eine neue Methode, *die magnetische Susceptibilität und Permeabilität* zu messen, zur Untersuchung schwach para- und diamagnetischer Körper eine empfindliche *Wage*, unter deren Schalen sich die

---

[1]) Phil. Mag. [5] 24, 94. — [2]) Compt. rend. 104, 635. — [3]) JB. f. 1847, 239. — [4]) Compt. rend. 104, 1163; 105, 667. — [5]) Ann. Phys. [2] 32, 133. [6]) JB. f. 1886, 282. — [7]) Chem. News 56, 15.

Pole eines Hufeisenmagneten befinden, anzuwenden, indem man auf die eine Schale den zu untersuchenden Körper bringt und äquilibrirt. Sowohl die *para-* als die *diamagnetischen* Substanzen werden bei Erregung der Magnete angezogen.

Die Abhandlung von Lord Rayleigh[1]) über das *Verhalten von Eisen und Stahl gegen schwache magnetisirende Kräfte* ist vorwiegend physikalischen Inhalts und betrifft vor Allem die Frage, ob bei sehr kleinen magnetischen Kräften die magnetischen Momente denselben proportional gehen.

I. A. Ewing und W. Low[2]) untersuchten *die Magnetisirung von Eisen in sehr starken Feldern.*

W. Brown[3]) führte experimentelle Bestimmungen über die Wirkung von Stofs und *Wärme auf das magnetische Moment von Stahlmagneten* aus.

H. Tomlinson[4]) hat den *Einfluss von Deformationen und Dehnungen auf die Magnetisirung* einem eingehenden Studium unterzogen.

K. Zickler[5]) hat die *Magnetisirungscurve* verschiedener *Eisen-* und *Stahl*sorten untersucht mit Rücksicht auf die Frage, wie sich die Härte derselben in dem Verlauf der Magnetisirung ausdrückt.

Die Abhandlung von C. Barus[6]) über die *Wirkung der Magnetisirung auf die Viscosität und Rigidität von Eisen und Stahl* ist ebenfalls von vorwiegend physikalischem Interesse.

P. Janet[7]) beschrieb Versuche über *transversale Magnetisirung* eines cylindrischen *Stahl*stabes.

N. Kobylin und S. Tereschin[8]) haben die *Magnetisirung der Gemische aus Eisen- und Kohlenpulver* studirt, indem sie Gemische aus feinen Eisenfeilspähnen (ferrum alcoholisatum) und Kohlenpulver in kupfernen cylindrischen Röhren magnetisirten und die Ablenkung der Magnetometernadel massen. Die Untersuchung bezog sich auf den temporären und remanenten

[1]) Phil. Mag. [5] 23, 225. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 42, 200. — [3]) Phil. Mag. [5] 23, 293, 420. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 42, 224. — [5]) Ann. Phys. Beibl. 11, 174. — [6]) Sill. Am. J. [3] 34, 175. — [7]) Compt. rend. 105, 934. [8]) Ann. Phys. Beibl. 11, 57, 600.

Magnetismus und das Verhältniss beider bei verschiedenen Dichten des Pulvers.

W. Peukert[1]) theilt einige Versuche über die *anomale Magnetisirung* mit, welche ein *Eisen*stab in einer Magnetisirungsspirale annehmen kann, wenn der Strom plötzlich unterbrochen wird. Diese Versuche sollen zu Gunsten der von Waltenhofen'scher Erklärung des Phänomens und gegen die von Wiedemann[2]) aufgestellte Theorie desselben sprechen.

W. König[3]) hat in Verfolg einer Untersuchung von F. Stenger[4]) eine erneute Prüfung der Gesetze des *Krystallmagnetismus* an verschiedenen *Kalkspath-* und *Quarz*kugeln vorgenommen.

Untersuchungen von G. Wiedemann[5]) über den *Magnetismus einiger Chrom-, Mangan- und Kobaltverbindungen* zeigten, dass bei vielen dieser Verbindungen nicht die einfachen gesetzmässigen Beziehungen zwischen dem Molekularmagnetismus und der chemischen Zusammensetzung stattfinden, welche Wiedemann in früheren Arbeiten[6]) für zahlreiche Verbindungsgruppen nachgewiesen hat. — Die Versuche bezogen sich auf eine Reihe von Jörgensen[7]) dargestellter *Chromammonverbindungen*, die von Kehrmann[8]) dargestellten Doppelsalze, das *oxalsaure Manganoxydkali* und *Kobaltoxydkali*, sowie die von Christensen dargestellten, später zu besprechenden, den Oxydsalzen entsprechenden *Doppelfluoride des Eisens und Mangans mit Kalium.* — Die gefundenen *Atommagnetismen* der Metalle α, sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Für Eisenchlorid ist $\alpha = 100$ angenommen.

	α
Chlorpurpureochromchlorid	40,68
Luteochromchlorid	40,80
Xantochromchlorid	41,42
Erythrochromchlorid	35,70
Rhodochromchlorid	32,27

[1]) Ann. Phys. [2] 32, 291. — [2]) Die Lehre von der Elektricität, Bd. 4, 279. — [3]) Ann. Phys. [2] 31, 273; 32, 222. — [4]) JB. f. 1883, 231. — [5]) Ann. Phys. [2] 32, 452. — [6]) JB. f. 1865, 97; f. 1868, 102. — [7]) JB. f. 1882, 307 ff.; f. 1883, 440 ff.; f. 1884, 403 ff. — [8]) JB. f. 1886, 412 u. dieser JB.: anorg. Chemie.

Oxalsaure Doppelsalze.

Oxalsaures Manganoxyd-Kali	70,58
„ Eisenoxyd-	102,4
„ Kobaltoxyd-	0
„ Chromoxyd-	41,10
Mohr'sches Salz	83,88

Doppelfluoride.

Manganfluorkalium	43,25
Ferrifluorkalium	88,43

Die drei ersten Chromverbindungen zeigen nahezu den gleichen Atommagnetismus des Chroms wie die Chromoxydsalze (41,9), so dafs sie nach ihrem magnetischen Verhalten als Verbindungen von gewöhnlichen Chromoxydsalzen mit Ammoniak aufgefafst werden können. In den beiden anderen Verbindungen ist α dagegen bedeutend geringer, und es erscheint beachtenswerth, dafs beide die OH-Gruppe enthalten, also als basische Salze erscheinen. — Die Tabelle der Oxalate zeigt ein anomales Verhalten der Manganverbindungen, insofern der Atommagnetismus des Mangans in dem Oxydsalz kleiner ist, als in den Manganoxydulsalzen. Der des Kobaltoxydsalzes ist sogar Null. — Ganz ähnliche Anomalien zeigen auch die Doppelfluoride. — Ueber die Ursachen derselben lassen sich nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse nur Vermuthungen aufstellen.

Th. Schwedoff[1]) beobachtete ein *thermomagnetisches Phänomen*. Wird ein horizontaler Eisenring um eine verticale Axe drehbar befestigt, nähert man ihm von der Seite einen Magnet und erhitzt seine eine Hälfte, so dreht er sich, indem die kalte Hälfte stärker vom Magneten angezogen wird, als die warme.

H. Dufour[2]) erörtert eine *Einwirkung des Magneten auf den Ausfluss von Quecksilber*, welche darin besteht, dass der Strahl aus einer horizontalen Capillarröhre ausfliessenden Quecksilbers zwischen den Polen eines starken Elektromagneten verlängert, seine Geschwindigkeit also vermehrt wird.

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 11, 178. — [2]) Arch. ph. nat. [3] 17, 173.

P. Janet[1]) leitet in einer Abhandlung über den *Einflufs des Magnetismus auf die chemischen Erscheinungen* aus der Betrachtung eines theoretischen Kreisprocesses den Satz ab, dass die Verbindungs*wärme* des *Eisens* mit irgend einem Körper sich im Magnetfelde verringern muss. Hiernach würde beispielsweise die Umsetzung $Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$ mehr Wärme entwickeln, wenn das Eisen nicht magnetisirt ist, als im anderen Falle. — Aeltere Versuche von J. Remsen, welche Janet's Anschauung wenigstens theilweise erklären soll, erfahren eine weitere Beleuchtung durch die praktischen Versuche von Colardeau[2]), welcher den Kupferniederschlag auf einer dünnen *Eisenplatte*, die auf den Pol eines Elektromagneten aufgelegt wurde, untersuchte, und bei Platten von $^1/_{10}$ mm Dicke einen matten Absatz von *Kupfer* fand, der ein System von Aequipontialcurven zu bilden schien.

Optisch-chemische Untersuchungen.

H. F. Weber[3]) giebt in einer Abhandlung über die Entwickelung der *Lichtemission glühender, fester Körper* Versuche an, welche der bisherigen Ansicht, dafs der Beginn der Lichtentwickelung mit der Rothgluth anfange, widersprechen. Bekanntlich stützt sich diese Ansicht auf die Beobachtung Draper's[4]), welcher fand, dafs die Rothgluth bei allen festen Körpern mit derselben Temperatur von 525° beginne. Dagegen constatirte Weber, dafs die Lichtentwickelung glühender *Kohle* gar nicht mit der Rothgluth beginnt, sondern vielmehr schon lange vor dem Auftreten der ersten Spur rothen Lichtes bereits ein anderes Licht eigenthümlicher Art beginnt, und dafs dieses Licht schon eine Reihe von Abänderungen erfahren hat, bevor die Rothgluth auftritt. Diese erste Lichtemission wird durch die

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 11, 733. — [2]) Daselbst S. 665. — [3]) Berl. Acad. Ber. 1887, 491; Ann. Phys. [2] 32, 256. — [4]) JB. f. 1847 u. 1848, 160.

Prädicate „gespenstergrau“, „düsternebelgrau“ charakterisirt. Das durch ein Prisma entworfene Spectrum desselben besteht aus einem homogenen düsternebelgrauen Streifen, der genau an der Stelle steht, wo bei höherer Temperatur plötzlich die gelbe und grüngelbe Strahlung erscheint. Von diesem Streifen aus entwickelt sich das Spectrum bei steigender Temperatur nach beiden Seiten gleichmäſsig. Die zuerst dem Auge wahrnehmbar werdende Strahlung ist dieselbe, die im vollständig entwickelten sichtbaren Spectrum dem Auge mit der gröſsten Helligkeit leuchtet und in den schwarzen Flächen der Thermosäule und des Bolometers die maximale Energie entwickelt. Daraus schlieſst Weber, daſs diese Strahlung schon bei der beginnenden Graugluth die maximale Energie besitzt und daher am frühesten den Schwellenwerth der Wahrnehmbarkeit übersteigt, während die Strahlen gröſserer und kleinerer Wellenlänge erst später die hierzu nöthige lebendige Kraft erhalten. — Die Versuche wurden mit Kohlen angestellt, welche durch den elektrischen Strom zum Glühen gebracht wurden, wie auch mit metallenen Lamellen, welche in einen besonders für die Versuche construirten *Apparat* erhitzt wurden, mittelst eines Bunsenbrenners. Bestimmungen der Temperatur der Graugluth an einer *Platin*lamelle ergaben den Werth von etwa 390°, eine *Gold*lamelle sandte erst bei 417°, ***Eisen***, resp. oxydirtes Eisenblech bei 378° wahrnehmbare Strahlen aus.

Eine Mittheilung von F. Stenger[1]) über die *Lichtemission* bestätigt die obigen Beobachtungen Weber's. Andererseits aber constatirte Stenger, daſs dem unmittelbaren Anblick ein durch den Strom glühend gemachter *Platin*streifen schon schwach rothglühend erschien, während im Spectrum eines Steinheil'schen Apparates nur graugrün zu sehen war. Da nun nach Langley[2]) das Energiemaximum im prismatischen Sonnenspectrum im Ultraroth liegt und von da aus die Energie durch Roth nach Violett abnimmt, schlieſst Stenger aus dieser Beobachtung, daſs das Auge für Grün empfindlicher ist als für die übrigen Farben,

[1]) Ann. Phys. [2] 32, 271. — [2]) JB. f. 1883, 242 f.

dafs also die Reizschwelle, objectiv als Energie gemessen, für Grün tiefer liegt als für Roth. Man kann also nicht schliefsen, wie Weber es thut, dafs das Graugrün objectiv die gröfste Energie besitze, weil es zuerst sichtbar wird.

R. von Kövesligethy[1]) ist der Ansicht, dafs der oben von H. F. Weber und Stenger geschilderte Verlauf der *Emission glühender fester Körper* auch theoretisch abgeleitet werden könne.

J. T. Bottomley[2]) hat in einer Untersuchung über die *Strahlung von dunkelen und glänzenden Oberflächen* zwei genau gleiche *Platin*drähte, von denen der eine mit Rufs gleichmäfsig geschwärzt, der andere blank war, in gleiche Glasröhren eingeschmolzen und durch elektrische Ströme bis zur gleichen Helligkeit zum Glühen gebracht. Dabei verlangte der geschwärzte Draht einen stärkeren Strom, so dafs also für einen nicht glänzenden Körper die Temperatur höher sein mufs, als für einen blanken, wenn er dieselbe Helligkeit zeigen soll.

L. Bell's Messungen *absoluter Wellenlängen des Lichtes* mit Hülfe von Glasgittern führten für den Strahl D_1 in Luft bei 20° und 760 mm Druck zu dem Werth von $\lambda = 5896{,}09$ und 5896,05 mit zwei verschiedenen Gittern. Im Vacuum ist für D_1 $\lambda = 5897{,}71$. — Bell machte darauf aufmerksam, dafs die mittleren Linienabstände bei Glasgittern am Anfang und Ende des Gitters Abweichungen von einander zeigen, wenn man nicht die Vorsicht gebraucht, die Theilmaschine schon einige Zeit laufen zu lassen, ehe sie das Glas ritzt; man kann diese Unvollkommenheiten der Gitter durch Prüfung kleinerer Partien corrigiren.

A. A. Michelson und E. W. Morley's[4]) Darlegung einer Methode, die *Wellenlänge des Natriumlichtes* zur praktischen Einheit für Längenmessungen zu machen, kann ohne theoretische Auseinandersetzungen nicht besprochen werden.

H. G. Madan[5]) machte über *Phenylthiocarbimid* (das bekannte *Phenylsenföl*) die Mittheilung, dafs es eine farblose

---

1) Ann. Phys. [2] 32, 699. — 2) Lond. R. Soc. Proc. 42, 433. — 3) Sill. Am. J. [3] 33, 167; Phil. Mag. [5] 23, 265. — 4) Phil. Mag. [5] 24, 463; Sill. Am. J. [3] 34, 427. — 5) Chem. News 56, 257 (Ausz.).

Flüssigkeit von der Dichte 1,35 ist, deren Siedepunkt bei 222° liegt. Die *Brechungsindices* für die Linien *A* und *G* sind 1,639 und 1,707, also sehr grofs; daher wird die Flüssigkeit für *Spectraluntersuchungen* an Stelle des Schwefelkohlenstoffs empfohlen.

Eine Untersuchung von H. Dufet[1]) über die *Aenderung des Brechungsexponenten mit der Temperatur* hat Referent bereits besprochen[2]).

Bezüglich zweier Arbeiten von R. Nasini und A. Scala[3]) über die *Molekularrefraction* der *Sulfocyanate*, der *Isosulfocyanate*, des *Thiophens* und einiger *Derivate des Schwefelkohlenstoffs* siehe den vorigen Bericht[4]).

R. Nasini[5]) wendet sich in zwei Abhandlungen über die *Molekularrefraction* organischer Substanzen mit grofsem Dispersionsvermögen gegen den von Brühl[6]) versuchten Nachweis, dafs der Ausdruck $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ als das Mafs des specifischen Brechungsvermögens anzusehen sei, weil derselbe auch bei Körpern mit grofser Dispersion anwendbar sei, was für die sogenannte n-Formel nicht gelte. Nach Nasini ist für viele Substanzen die n-Formel der n^2-Formel vorzuziehen. Ferner sollen nach Brühl die Abweichungen zwischen den Beobachtungen und den nach der n^2-Formel berechneten Werthen durch die Dispersion erklärt werden, als deren Mafs Er die Constante B der Cauchy'schen Formel betrachtet. Nasini macht hiergegen geltend, dafs diese Constante mit der Dichte stark variirt und dafs die Gröfse $\frac{n_\alpha - n_\beta}{\delta}$ ein besseres Mafs der Dispersion ist. Berechnet man diese Gröfse und vergleicht damit die Abweichungen zwischen der beobachteten und berechneten Molekularrefraction für die stark dispergirenden Substanzen, so zeigt sich, dafs die Differenzen, welche nach Brühl durch die Dis-

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 652 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1886, 291. — [3]) Gazz. chim. ital. 17, 66, 72. — [4]) JB. f. 1886, 294. — [5]) Gazz. chim. ital. 17, 48, 55; Accad. dei Lincei Rendic. 3, 128, 164; Chem. Centr. 1887, 377 (Ausz). — [6]) JB. f. 1886, 293.

persion erklärt werden sollen, zunehmen, obgleich die Dispersion abnimmt. Selbst wenn man die Constante B als Maſs der Dispersion nimmt, wie Brühl will, ist dies auffallend. Beispielsweise sind die Werthe von B für *Benzol* 0,90816, für *Toluol* 0,86692, *Mesitylen* 0,78105, *Cymol* 0,73752, während der Ueberschuſs der gefundenen Werthe für die Molekularrefraction über die nach der n^2-Formel berechneten Werthe resp. 4,81, 5,11, 5,53, 6,14 beträgt. Auch die Behauptung Brühl's, daſs für Substanzen, die eine kleinere Dispersion als der Zimmtalkohol besitzen, Seine Regeln strenge Gültigkeit besitzen, wird von Nasini bestritten, da jedenfalls *Monobromnaphtalin* und *Tetrachlornaphtalin* eine Ausnahme bilden.

F. Koláček[1]) versuchte, vom Standpunkte der elektromagnetischen Lichttheorie aus eine Erklärung der *Dispersion* zu entwickeln.

E. Ketteler[2]) hat in einer Abhandlung zur *Dispersion des Steinsalzes* die neuesten Versuche Langley's[3]) über das Spectrum der *strahlenden Wärme* unter Anwendung von Steinsalz zur Prüfung einer von Ihm aufgestellten Dispersionsformel[4]) benutzt, welche den Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Wellenlänge durch die Gleichung mit vier Constanten:

$$n^2 = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{D\lambda_m^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

ausdrückt. Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten Werthen der Constanten ist eine befriedigende. Von besonderem Interesse ist der Werth des Coëfficienten k, da das Glied $-k\lambda^2$ auf Absorption der strahlenden Wärme zurückzuführen ist. k wird für Steinsalz, welches bekanntlich die diathermanste Substanz ist, sehr klein gefunden, und die für verschiedene Substanzen berechneten Werthe von k nach der Gröſse geordnet, ergaben dieselbe Reihenfolge der Substanzen, als wenn man sie nach Melloni in Beziehung auf ihre Durchgängigkeit für strah-

[1]) Ann. Phys. [2] 32, 224, 429. — [2]) Ann. Phys. [2] 31, 322. — [3]) JB. f. 1886, 303. — [4]) Ann. Phys. [2] 30, 299.

lende Wärme ordnet, wobei zu berücksichtigen ist, dafs Quarz, Spiegelglas und Kalkspath nahezu gleich diatherman sind.

Coëfficienten k		Durchgängigk. f. str. W.
Wasser	0,0128	Wasser
Kalkspath (Ord. Strahl)	0,0113 (0,0206) . .	Quarz
Quarz („ „)	0,0111	Spiegelglas
Flintglas	0,00908	Kalkspath
Schwefelkohlenstoff	0,00551	
Flufsspath	0,00488	Flufsspath
Steinsalz	0,000858	Steinsalz.

Die Uebereinstimmung zwischen der Beobachtung und der Berechnung nach der Dispersionsformel wird noch befriedigender, wenn man dieser ein fünftes Glied $h\lambda^4$ zufügt.

J. H. Gladstone[1]) hat in früheren Arbeiten dem Gedanken Ausdruck gegeben, dafs die verschiedene Dispersion der chemischen Verbindungen ebenso wichtige Zusammenhänge mit ihrer Zusammensetzung haben könne, wie die verschiedene Refraction. Von diesem Gedanken ausgehend, hat Er eine neue Constante, das *Dispersionsäquivalent*, definirt [2]) als die Differenz der Brechungsindices der Substanz für die Sonnenlinien H und A, dividirt durch die Dichte und multiplicirt mit dem Molekulargewicht. In der vorliegenden Arbeit hat Gladstone diese Dispersionsäquivalente für eine Anzahl von *Elementen* berechnet und zusammengestellt. Die Tabelle enthält nur Näherungswerthe.

	Atomgew.	Atomrefract.	Atomdisp. $H-A$
Phosphor	31	18,3	3,0
Schwefel einf. geb.	32	14,0	1,2
Schwefel dopp. geb. . . .	32	16,0	2,6
Wasserstoff	1	1,3	0,04
Kohlenstoff	12	5,0	0,26
Kohlenstoff	12	6,12	0,51
	12	6,1	0,66
Sauerstoff, einf. geb. . . .	16	2,8	0,10
Sauerstoff, dopp. geb. . . .	16	3,4	0,18
Chlor	35,5	9,9	0,50

[1]) Chem. News 55, 300; Lond. R. Soc. Proc. 42, 401. — [2]) JB. f. 1886, 298 ff.

	Atomgew.	Atomrefract.	Atomdisp. $H-A$
Brom	80	15,3	1,22
Jod	127	24,5	3,65
Stickstoff	14	4,1	0,10
CH_2	14	7,6	0,34
NO_2	46	11,8	0,82

Man sieht aus dieser Zusammenstellung sofort, dafs keine Proportionalität besteht, weder mit den Atomgewichten, noch mit der Refraction. Für *Kohlenstoff* fanden sich verschiedene Werthe, je nach den Verbindungen, welche der Ableitung zu Grunde lagen. — Weitere Erörterungen beziehen sich auf die Dispersionsäquivalente der Metalle, speciell des *Kaliums* und *Natriums*; hier wurden jedesmal andere Werthe erhalten, je nach dem Salz, aus dessen Brechung die Constante berechnet wurde. — Ueberdies machte Gladstone darauf aufmerksam, dafs die Berechnungen sehr unsicher sind, da verschiedene Fehlerquellen das Resultat beeinflussen.

A. Winkelmann[1]) giebt eine Einrichtung an, welche gestattet, die von Kundt[2]) nachgewiesene *anomale Dispersion des glühenden Natriumdampfes* ohne Schwierigkeit zu demonstriren.

J. Macé de Lépinay[3]) bestimmte die *Brechungsexponenten des Quarzes* für ein besonders gutes Prisma aus einem Linksquarz, dessen Flächen völlig eben waren, die Katheten des Prisma's waren der optischen Axe parallel. Die Dichte desselben, auf luftfreies Wasser von 4° bezogen, war bei 0°: 2,65085. Für den ordinären und den extraordinären Strahl ergaben sich die Brechungsexponenten:

	n	n'		n	n'
A	1,53919	1,54813	b_1	1,54766	1,55689
a	1,54017	1,54915	F	1,54969	1,55899
B	1,54100	1,55000	G	1,55413	1,56357
C	1,54190	1,55093	h	1,55650	1,56604
D	1,54425	1,55336	H	1,55816	1,56775
E	1,54717	1,55640	K	1,55861	1,56821

[1]) Ann. Phys. [2] 32, 439. — [2]) JB. f. 1880, 184. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 11, 786.

Die Beobachtungen lassen sich durch die (Briot'schen) Formeln darstellen:

$$n = 1{,}535625 + \frac{0{,}3361}{\lambda^2} + \frac{0{,}453}{\lambda^4} - 0{,}0_4411\,\lambda^2$$

$$n' = 1{,}544325 + \frac{0{,}3502}{\lambda^2} + \frac{0{,}453}{\lambda^4} - 0{,}0_4411\,\lambda^2.$$

G. Meyer[1]) hat versucht, den *Brechungsexponenten des Eises* für bestimmte Wellenlängen mit Hülfe des Kohlrausch'schen Totalreflectometers zu bestimmen. Das Eispräparat wurde dargestellt, indem auf einen geschwärzten Kork ein Tropfen Wasser gebracht und mit einem Deckgläschen bedeckt wurde; das Ganze wurde zur Winterzeit ins Freie gebracht. Die Buchstaben *o* und *e* in der Zusammenstellung der Versuchsergebnisse beziehen sich auf den ordentlichen und den aufserordentlichen Strahl, *t* bedeutet die Beobachtungstemperatur. Als Lichtquellen dienten mit *Natrium*, *Lithium* und *Thallium* gefärbte Flammen.

Na			*Li*			*Tl*		
t	*o*	*e*	*t*	*o*	*e*	*t*	*o*	*e*
— 8,0	1,3090	1,3133	— 8,5	1,2972	1,3053	— 3,8	1,3107	1,3163
— 5,3	1,3083	1,3133	— 8,0	1,2970	1,3037	—	—	—
—	—	—	— 1,4	1,2977	1,3043	—	—	—

Nach einer Note von W. Spring[2]) über eine Beziehung zwischen der optischen Elasticität und der chemischen Wirksamkeit in einem *Kalkspath*-Krystall löst sich dieser nach allen Spaltungsflächen gleich schnell, während das Verhältnifs der Lösungsgeschwindigkeiten von Flächen parallel und senkrecht zur Axe 1 : 1,14 ist. Die entsprechenden Brechungsindices verhalten sich wie 1 : 1,2.

C. Spurge[3]) unterzog die *Wirkung der Politur auf die Reflexion des Lichtes* von einer Fläche des Isländischen Doppelspaths einer eingehenden Untersuchung.

J. Violle[4]) bestimmte die Menge des *polarisirten Lichtes* in dem von geschmolzenem *Silber* emittirten Licht und stellte

[1]) Ann. Phys. [2] 31, 321. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 14, 13. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 41, 463; 42, 242. — [4]) Compt. rend. 104, 111.

mathematische Formeln auf, welche die Abhängigkeit derselben von dem Austrittswinkel darstellen und die Beziehung zwischen dem Strahlungs- und Reflexionsvermögen ausdrücken.

Derselbe[1]) verglich ferner die Intensitäten der von geschmolzenem *Silber* und *Platin* ausgehenden *Strahlungen.*

Bemerkungen von W. Wernicke[2]) über die Eigenschaften und die *Herstellung dünner*, *durchsichtiger Metallschichten* betreffen die durch Zerstäubung des Metalles der Kathode in Geifsler'schen Röhren entstehenden Spiegel, welche neuerdings von Kundt und Dessau[3]) hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften studirt wurden. Wernicke bezeichnete die von beiden Physikern beobachteten Eigenschaften der Metallspiegel als „sonderbar“ und glaubt, dafs die Präparate derselben nicht regulinische Niederschläge waren, sondern aus kleinen, auf einander gehäuften Metallstückchen bestehen, welche in Folge der starken elektrischen Ladung beim Zerstäuben sich in bestimmter Richtung lagerten. Daher sollen denn auch die elektrischen, durch Zerstäubung hergestellten Metallschichten zur Ermittelung des optischen Verhaltens der Metalle ungeeignet sein. — Als die beste Methode zur Herstellung völlig homogener Schichten empfiehlt Wernicke die elektrolytische Fällung des *Metalles* aus einer alkalischen Salzlösung; die so gebildeten Schichten können durch eine Gelatineschicht von der metallischen Elektrode abgelöst werden.

H. D. Liveing und J. Dewar[4]) beschrieben eine neue Form des *Spectroskopes* à vision directe.

G. Mengarini[5]) schliefst aus fremden und eigenen Untersuchungen über das *Maximum der Lichtintensität im Sonnenspectrum*: 1) die relative Intensität der verschiedenen Spectralpartien ist von Tag zu Tage und von Stunde zu Stunde veränderlich, selbst bei stets heiterem Himmel und unbewegter Luft; 2) es findet sich ein Lichtmaximum im Gelb, dessen Lage zwischen den

---

[1]) Compt. rend. 105, 163. — [2]) Ann. Phys. [2] 30, 469. — [3]) JB. f. 1886, 300. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 41, 449. — [5]) Accad. dei Lincei Rendic. [4] 3, 482, 566.

Linien *D* und *E* veränderlich ist; 3) gewöhnlich ist das Maximum Nachmittags weniger ausgeprägt als Vormittags.

C. C. Hutchins und E. L. Holden[1]) haben mit ausgezeichneten Hülfsmitteln das Emissionsspectrum vieler Metalle mit dem *Sonnenspectrum* verglichen, um das *Vorkommen einiger Elemente in der Sonne* zur Evidenz zu bringen. Die Spectra wurden von einem Rowland'schen Beugungsgitter entworfen und photographisch aufgenommen. Die im Folgenden angegebenen Wellenlängen wurden durch Vergleichung mit Rowland's photographischer Karte des Sonnenspectrums festgestellt. — Die Untersuchung über *Cadmium* und *Blei* bestätigte die Coïncidenz der von Lockyer angegebenen Linien. Die Spectra von *Cerium*, *Molybdän*, *Uran* und *Vanadin* zeigten eine solche Menge von Linien, dafs Coïncidenzen mit Sonnenlinien zufällig sein können und daher kann eine Entscheidung über das Vorkommen dieser Elemente nicht getroffen werden. Die *Wismuth*-Linie $\lambda = 4722{,}9$ coïncidirt mit der brechbareren von einem sehr schwachen Sonnenlinienpaar; die Linie von *Zinn* bei 4525 fällt zwischen zwei schmale Sonnenlinien, coïncidirt also nicht, wie Lockyer angiebt. — Drei starke *Silber*linien ($\lambda = 4476{,}2$, 4668, 4874,3) stimmen mit Sonnenlinien überein. — Die Untersuchungen über *Kalium* und *Lithium* sind nicht entscheidend; dagegen ist bemerkenswerth, dafs 16 Linien des *Platins*, über dessen Vorkommen in der Sonne noch keine Untersuchung stattgefunden zu haben scheint, mit Linien des Sonnenspectrums zusammenfallen. Platin zeigt 64 Linien zwischen 4250 und 4950, die coïncidirenden sind 4291,1, 4392, 4430,4, 4435,2, 4440,7, 4445,75, 448,05, 4455, 4481,85, 4552,8, 4560,3, 4580,8, 4852,9, 4857,7, 4899, 4932,4.

J. Trowbridge und C. C. Hutchins[2]) verglichen das Spectrum eines Voltabogens mit dem Sonnenspectrum, um Anhaltspunkte für die *Existenz des Kohlenstoffs auf der Sonne* zu finden. Es fehlen zwar im Sonnenspectrum charakteristische Linien

[1]) Phil. Mag. [5] 24, 325; Sill. Am. J. [3] 34, 451. — [2]) Sill. Am. J. [3] 34, 345; Phil. Mag. [5] 24, 310.

des Voltabogens, aber der allgemeine Charakter der Linie in der Nähe von Wasserstoff und in den brechbaren Theilen beider Spectren zeigte genügende Uebereinstimmung, um den Schlufs auf das Vorhandensein der Kohle in der Sonne zu rechtfertigen.

Dieselben[1]) haben in einer anderen Untersuchung, auf deren Einzelnheiten wir nicht eingehen können, keine Anhaltspunkte gefunden, die *Existenz von Sauerstoff in der Sonne* anzunehmen.

A. Grünwald[2]) gelangt in Abhandlungen über *„Beziehungen zwischen dem Spectrum des Wasserdampfes und den Linienspectren des Wasserstoffs und Sauerstoffs*, sowie über die chemische Structur der beiden letzteren und ihre Dissociation in der Sonnenatmosphäre“ und über *„mathematische Spectralanalyse des Magnesiums und der Kohle“* zu der Schlufsfolgerung, dafs die chemischen *Elemente*, von denen in den angeführten Titeln die Rede ist, nicht einfache Körper, sondern zusammengesetzte Stoffe sind, deren Bestandtheile sich auf spectralanalytischem Wege entdecken lassen. Zu dieser Entdeckung leitet etwa folgender Gedankengang: Ein wirklich elementarer Körper ist durch ein ganz bestimmtes Spectrum charakterisirt. Tritt derselbe in eine Verbindung ein, so würden seine Spectrallinien zwar nicht unverändert in dem Spectrum der Verbindung wiedergefunden werden müssen, sofern ihre Intensität in verschiedener Weise von dem Spectrum der anderen Componenten der Verbindung beeinflufst wird; aber abgesehen von dieser Störung wird man das Spectrum des Elementes wiederfinden, wenn man die Wellenlängen der Linien in seinem charakteristischen Spectrum mit einem Reductionsfactor multiplicirt, welcher von der Volumänderung des Elementes beim Eintritt in die Verbindung abhängt. Umgekehrt mufs man schliefsen, dafs eine Strahlengruppe, deren Wellenlängen in einfachen arithmetischen Verhältnissen zu denjenigen von entsprechenden Gruppen in bekannten Spectren gefunden werden, einem Element ihren Ursprung verdanken, welches sich in den

---

[1]) Sill. Am. J. [3] 34, 263; Phil. Mag. [5] 24, 302. — [2]) Phil. Mag. [5] 24, 354; Chem. News 56, 185, 201, 223, 232; Monatsh. Chem. 8, 650.

betreffenden Körpern findet. Nun hat Grünwald arithmetische Beziehungen entdeckt zwischen Strahlengruppen (d. i. ihren Wellenlängen) des Wasserstoff-, Sauerstoff- und Wasserspectrums, und diese Entdeckung leitet Ihn auf dem angedeuteten Wege zu den Conclusionen: 1) *Wasserstoff* besteht aus zwei primären Substanzen a und b und hat dieselbe Constitution wie Ammonium, nämlich ba_4; während also a ein einwerthiges Element, bedeutend leichter als H, ist b als fünfwerthig zu betrachten. 2) Von dem durch das Linienspectrum charakterisirten Wasserstoff H mufs eine andere Modification des Wasserstoffs unterschieden werden, H', welcher das zweite Wasserstoffspectrum Hasselberg's entspricht. — 3) *Sauerstoff* ist eine Verbindung, in welcher der modificirte Wasserstoff H' enthalten ist und welche aufserdem die primären Elemente b und c in einem Verhältnisse enthält, welches durch die Formel $O = H' \, [b_4(b_4 c_5)_5]$ angegeben wird. Das Element c ist in freiem Zustande nicht bekannt, dagegen soll in der Sonnenchromosphäre der Wasserstoff dissociirt und das Element b mit *Helium* identisch sein, dem man die Spectrallinie $\lambda = 5874{,}9$ zugeschrieben hat. Die grofse Leichtigkeit des primären Elementes a läfst erwarten, dafs es in der Corona beobachtet werden kann, was durch die Uebereinstimmung gewisser a-Linien mit Spectrallinien der Corona bestätigt wird, weshalb das Element a *Coronium* genannt werden soll. — 4) *Magnesium* und *Kohlenstoff* sind ebenfalls aus den drei Elementen a, b und c zusammengesetzt, wie aus den arithmetischen Beziehungen ihrer Spectra zum Wasserspectrum, wie zu den Spectren des Hydrogens und Oxygens geschlossen werden mufs.

Ohne gewagte Schlüsse aus Seinen Rechnungen zu ziehen, macht auch A. E. Nordenskiöld [1]) auf arithmetische Beziehungen aufmerksam, welche Er bei Betrachtung der *Wellenlängen verschiedener Spectra* gefunden hat. Gewisse Linien im Absorptionsspectrum der *seltenen Erden* befolgen ein einfaches Gesetz, dafs ihre Wellenlängen sich durch die Formel $\lambda = a^n k$ darstellen lassen. Mit dieser Formel gleichbedeutend ist die andere: $log\,\lambda$

[1]) Compt. rend. 105, 988.

$= log k + n \log a = k_1 + n\Delta$; in beiden bedeuten a und k für jede Gruppe zusammengehöriger Strahlen charakteristische Constanten und n eine ganze Zahl. Die zweite Formel besagt, dafs die Logarithmen der Wellenlängen um ganze Vielfache einer und derselben Constante Δ verschieden sind. — Die Nitrate der seltenen Erden besitzen ein Absorptionsspectrum, in welchem zwei solcher Strahlengruppen, zusammen 40 Strahlen umfassen; für die eine Gruppe ist $\Delta = 0{,}002557$, für die andere $\Delta = 0{,}003944$; ein einziger Strahl läfst sich nicht in eine dieser Gruppen einordnen. — Auch für die Funkenspectren gewisser einfacher Körper glaubt Nordenskiöld dasselbe einfache Gesetz anwendbar; jedoch ist Er noch nicht in der Lage gewesen, ausreichendes Material zum Belege beizubringen. Gewisse Strahlen in den Spectren des *Wasserstoffs*, *Lithiums*, *Rubidiums*, *Magnesiums*, des *Aethers*, *Goldes* und *Kohlenstoffes* werden mitgetheilt, welche die Vermuthung zu bestätigen scheinen.

H. Deslandres hat in einer früheren Untersuchung über das Stickstoffspectrum [1]) eine arithmetische Beziehung zwischen den Wellenlängen der Linien in einer und derselben Bande gefunden, und formulirt in einer neuen Abhandlung über das *Vertheilungsgesetz der Linien und Banden* in einigen Bandenspectren [2]) eine ähnliche Gesetzmäfsigkeit zwischen den verschiedenen Banden unter einander. Die aufgestellten Formeln lassen sich nicht im Rahmen dieser Berichterstattung discutiren. Deslandres hebt hervor, dafs dieselben eine Analogie zwischen der Vertheilung der Spectralstrahlen und der Reihenfolge der Eigentöne eines festen Körpers anzeigen.

W. N. Hartley [3]) bemerkte in einem Bericht über die *Erforschung der ultravioletten Spectra durch Photographie*, dafs die langen Linien der Metalle meist auch denen der Lösungen entsprechen; dafs aber in einzelnen Fällen sehr kurze Linien lang werden, während in anderen Fällen, wie bei *Aluminium*- und *Zinksalzen* einige der ganz kurzen Linien der Metalle verschwinden

---

[1]) Compt. rend. 104, 972; Chem. News 55, 204. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 11, 537.

schwinden. — Einige früher gemachte Angaben über Linien im Spectrum des *Berylliums*[1]) werden berichtigt: $\lambda = 3320{,}1$ (stark, scharf), 3129,9 (sehr stark, ausgedehnt), 2649,4 (stark, scharf), 2493,2 (stark, scharf), 2477,7 (stark, scharf).

A. Cornu[2]) hat an dem *ultravioletten* Spectrum des *Wasserstoffs* genaue Messungen vorgenommen und die Wellenlängen zahlreicher Linien im Gitterspectrum erster Ordnung von vollständig reinen Wasserstoffröhren mit entsprechenden im Spectrum der weifsen Sterne verglichen. Es fand sich eine durchgängige Uebereinstimmung; wenigstens lassen sich die Abweichungen aus Beobachtungsfehlern erklären.

Nach Ch. Fievez[3]), der neue Untersuchungen über das *Spectrum des Kohlenstoffs* veröffentlichte, rührt das durch eine helle rothe Doppellinie bei *C*, zwei hellen Linien in Orange und zahlreichen Linien in Grün charakterisirte Linienspectrum des Kohlenstoffs, welches sich beim Uebergange starker Entladungen zwischen Kohlenelektroden unter Einschaltung grofser Condensatoren bildet, nicht vom Kohlenstoff, sondern von Verunreinigungen her. Dasselbe Spectrum wurde (mit einer geringen Veränderung der rothen Doppellinie) auch mit Aluminiumelektroden erhalten. Die rothe Linie speciell wird dem Wasserstoff zugeschrieben, da das Spectrum sich auf diese eine Linie reducirt, wenn die Entladung zwischen Kohlen in einer Wasserstoffatmosphäre erfolgt, und weil sie in gut getrockneter Luft nicht auftritt. — Bezüglich des Swan-Spectrums suchte Fievez die Frage zu entscheiden, ob dasselbe ein Bandenspectrum des Kohlenstoffs oder der Kohlenwasserstoffe sei. Das Spectrum von *Kohlenwasserstoff*-Flammen stimmt genau überein mit demjenigen des Kohlenfadens von Glühlichtlampen, wenn derselbe bei Steigerung der Stromintensität durchbrennt. Da hierbei jede Spur von Feuchtigkeit ausgeschlossen zu sein scheint, darf gefolgert werden, dafs die Spectra des reinen Kohlenstoffs und der Kohlenwasserstoffe *identisch* sind.

---

[1]) JB. f. 1883, 246. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 11, 582. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] 14, 100.

K. Olszewski[1]) beobachtete, dafs dem flüssigen Sauerstoff zwei auffallend starke dunkle Absorptionslinien im Orange und Gelb eigenthümlich sind. Eine genauere Untersuchung ergab, dafs das *Absorptionsspectrum des flüssigen Sauerstoffs* noch weitere zwei Linien besitzt, die aber bedeutend schwächer sind. Die Mitten der Absorptionsstreifen entsprechen den Wellenlängen 628, 577, 535 und 480; der Streifen 628 ist durch seine Breite, der Streifen 577 durch seine Dunkelheit ausgezeichnet; sie fallen genau zusammen mit den tellurischen Absorptionsbanden α und δ des Sonnenspectrums, welche dem atmosphärischen Sauerstoff zugeschrieben werden müssen[2]). Die schwächeren Streifen 535 und 480 scheinen im Sonnenspectrum nicht vorhanden zu sein. — Das Absorptionsspectrum der verflüssigten Luft zeigte keine neuen Banden. — Die tellurischen Banden *A* und *B*, welche Egoroff[3]) auch im Spectrum des gasförmigen Sauerstoffs gefunden hat, konnten nicht beobachtet werden; die Zusammenstellung des Apparates gestattete keine genauere Beobachtung in dem Randtheile des Spectrums.

L. Soret[4]) verglich die *Absorptionsspectra* der ersten Glieder der aromatischen Kohlenwasserstoffe und fand, dafs dieselben in alkoholischer oder wässeriger Lösung sämmtlich durch eine dunkele Absorptionsbande, welche von einer Bande relativer Durchlässigkeit gefolgt wird, charakterisirt sind. Die Untersuchung erstreckte sich auf *Benzol*, *Phenol*, *Brenzcatechin*, *Resorcin* und *Pyrogallol*. Bei Benzol in alkoholischer Lösung, welches bis zur Linie 18 des Cadmiums sehr durchsichtig ist, liegt die Absorptionsbande zwischen den Cadmiumlinien 18 und 24, die Transparenzbande zwischen 24 und 25. Bei den anderen Körpern sind beide mehr oder minder nach dem weniger brechbaren Theile des Spectrums hin verschoben. Im Allgemeinen bewirkt also die Ersetzung von Wasserstoffatomen des Benzolkerns eine Verschiebung der Banden, daneben aber auch eine Veränderung in der Energie der Absorption. Natronlauge bewirkt ein fast

---

[1]) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 95, 257; Monatsh. Chem. 8, 73. — [2]) Vgl. JB. f. 1884, 289 (Cornu). — [3]) JB. f. 1885, 324. — [4]) Arch. ph. nat. [3] 18, 344 (Ausz.).

vollständiges Verschwinden der Transparenzbande und läfst die Absorption schon bei weniger brechbaren Strahlen beginnen.

E. Kock[1]) fand bei Untersuchungen über das *Absorptionsspectrum einiger Nitrosoverbindungen* den von Krüss und Oeconomides[2]) aufgestellten Satz bestätigt, dafs der Eintritt von Methyl, Aethyl, Brom an die Stelle eines Atomes Wasserstoff im *Benzol*kern oder in der Seitenkette eine Verschiebung der Absorption gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums bewirkt. — Die untersuchten Substanzen lassen nur ein grünes, mehr oder weniger breites Lichtband durch, dessen Grenzen beobachtet wurden. Dabei enthielten die absorbirenden alkoholischen Lösungen respective das in einzelnen Fällen als Lösungsmittel dienende Gemisch aus Chloroform und Alkohol molekulare Mengen der betreffenden Verbindungen und die untersuchten Schichten waren von gleicher Dicke. — Beim Eintritt der drei Halogene rückt die Absorption vom Blau nach dem Roth, wenn man erst an Stelle des Chlors Brom und dann Jod einführt. Der Eintritt von Jod verstärkt aufserdem die Absorption sehr; die Grenze ist nicht so scharf wie bei Brom und Chlor. — Bei der Vertretung des Methyls im *Nitrosomethylanilin* durch Homologe macht sich eine Unregelmäfsigkeit insofern bemerkbar, als die Absorption nicht in dem Mafse zunimmt, wie man erwarten sollte. Die Einführung von Aethyl bewirkt eine beträchtliche Verschiebung, der Eintritt von Propyl aber nur eine verhältnifsmäfsig geringe, die nahezu gleich derjenigen des Isobutyls ist. Beim Uebergange vom Nitrosomethyl- zum *Nitrosodimethylanilin* sind die Verschiebungen gröfser, als bei dem Aethyl- und Diäthylderivat. Von den beiden Isomeren, *Nitrosodimethylanilin* und *Nitrosomethyl-o-toluidin*, zeigt ersteres die gröfsere Verschiebung nach dem Roth; dieselbe wird also durch die Stellung des Methyls in der Seitenkette hervorgerufen. Der Ersatz der Alkyle durch Phenyl bewirkt die gröfste Verschiebung nach dem weniger brechbaren Ende des Spectrums.

H. W. Vogel[3]) suchte nach Beziehungen zwischen *Zu-*

---

[1]) Am. Phys. [2] 32, 167. — [2]) JB. f. 1883, 252 f.; f. 1885, 327. — [3]) Berl. Akad. Ber. 1887, 715.

sammensetzung und Absorptionsspectrum organischer Farbstoffe, speciell einer Reihe von Combinationen des *Diazobenzols, o- und p-Diazotoluols* mit *β-Naphtolsulfosäure B, S* und *R*, welche in Schwefelsäure gelöst und stark verdünnt, charakteristische Spectra zeigen. Auch Alkohollösungen der neun Combinationen wurden untersucht. In der Schwefelsäurelösung bestehen die Spectra aller dieser Farbstoffe aus zwei Streifen in Grün, beziehungsweise Blaugrün; während in den alkoholischen Lösungen die Streifen sich weiter vom Gelb entfernen und öfter zu einem Streifen zusammenfliefsen. Die Lage und Breite der Streifen ändert sich von einem Körper zum anderen; die hierüber mitgetheilten Details sind in der Abhandlung einzusehen.

W. N. Hartley [1]) hat in einer Untersuchung über die *Absorptionsspectra der Kohlenhydrate und Albuminoïde* im Wesentlichen die Angaben J. L. Soret's [2]) über die verschiedenen Arten von Albumin, die Kohlenhydrate, Glucose und Saccharose, sowie *Gelatine* bestätigt gefunden. Im Allgemeinen zeigen *Albumin, Caseïn* und *Serin* eine Verwandtschaft, welche in einer gemeinsamen Absorptionsbande ihren Ausdruck findet; die Albuminoïde, *Invertase* [3]) und *Diastase*, sind wesentlich anders constituirt und auch Gelatine zeigt eine ganz abweichende Absorption. Während Albumin, Caseïn und Serin schon in dünnen Schichten stark verdünnter Lösungen Absorptionsstreifen zeigen, erweisen sich unter gleichen Umständen Gelatine, Invertase, Diastase, Stärke, Glucose und Saccharose im hohen Grade diactinisch. Daher soll es unwahrscheinlich sein, wie in Bezug auf die Gährungserregung bemerkt wird, dafs eine Substanz vom Charakter des Albumins die Kohlenhydrate beeinflufst, während es möglich erscheint, dafs die intramolekularen Vibrationen der Invertase und Diastase sich der Saccharose und der Stärke mittheilen.

Derselbe [4]) legte in umfangreichen Tabellen und Diagrammen die Resultate Seiner Studien über die *Absorptionsspectra einer Reihe von Farbstoffen* und gefärbten Substanzen

[1]) Chem. Soc. J. 51, 58. — [2]) JB. f. 1883, 251. — [3]) *? Invertin ?* — [4]) Chem. Soc. J. 51, 152.

nieder. Die gesetzmäfsigen Beziehungen zwischen der *Molekularstructur* der einander verwandten Substanzen und ihrer Absorption sind nicht leicht zu übersehen, wenn man nicht die Tafeln vor Augen hat. Die Absorptionscurve des Benzols hat in ihrem allgemeinen Charakter eine Aehnlichkeit mit derjenigen der Verbindungen wie *Triphenylmethan*, dessen Derivate zunächst untersucht wurden. Schon die Einführung von Methyl für Wasserstoff im Benzol verändert dessen Absorption, indem von seinen vier Absorptionsbanden drei in eine zusammengezogen und die Schwingungszahlen der absorbirten Strahlen verringert werden. Beim Triphenylmethan macht sich eine einzige breite Absorptionsbande, vergröfserte Intensität der Absorption und stark verringerte Schwingungszahl der absorbirten Strahlen als unterscheidendes Kennzeichen geltend. Auch ist die Absorption der ultravioletten Strahlen noch bedeutend stärker als beim Benzol. — Die Einführung der Imido- und Amidogruppe in das Triphenylmethan-Molekül bringt eine Absorption aller Strahlen jenseits *C* hervor; während die Substitution von Hydroxyl, wie im Aurin, die absorbirende Kraft noch bedeutend erhöht, so dafs das *Hydroxyl* ein stärkerer „Chromophor“ ist, als die Imido- oder Amidogruppe. Hartley gebraucht diesen Ausdruck im Anschlufs an die Anschauungen von O. N. Witt[1]. Die stärkste Veränderung wird indessen durch letztere Gruppen hervorgebracht, wenn sie mit Chlorwasserstoff ein Salz bilden, wie im *Rosanilinhydrochlorat*. — Aufser den schon genannten Derivaten des Triphenylmethans wurden untersucht *Trimethylrosanilinhydrochlorat* (Hofmann's Violett), *Trimethylrosanilindimethyldijodid*, ferner *Azobenzol* und seine Derivate, wie *m-Diamidoazobenzolhydrochlorat* (*Chrysoïdin*), *Triamidoazobenzol* (*Bismarckbraun*), *Tropäolin O*, *Helianthin*, *Croceïn-* und *Biebricher Scharlach* u. s. w.; auch einige Isomere, nämlich zwei Tropäoline, *Amidoazo-β- und -α-naphtalin*, *α- und β-Naphtolazonaphthylsulfosäure*. Eine Uebersicht über die Abänderung der Absorption in diesen Verbindungen läfst sich nicht wohl geben.

---

[1]) JB. f. 1876, 900.

H. Becquerel's Abhandlung[1]) über die *Gesetze der Absorption des Lichtes in Krystallen* und eine neue Methode, mittelst deren man in einem Krystall gewisse Absorptionsbanden unterscheiden kann, die verschiedenen Körpern zugehören, entwickelt die in einer früheren Untersuchung geltend gemachte Deutung der Variation von Absorptionsspectren mit dem physikalischen Zustand der Substanzen weiter[2]). Die Thatsache, dafs bei der Lösung einfach zusammengesetzter Substanzen, wie der Uransalze, die Absorptionsstreifen eine gleichmäfsige Verschiebung erfahren, während Gemische, wie sie in den krystallinischen Verbindungen des Didyms vorliegen, eine ungleichmäfsige Verschiebung der einzelnen Banden und Liniengruppen zeigen, führt Becquerel zu der Ansicht, dafs die ungleichmäfsige Lagenänderung als Charakteristicum für die Zusammengesetztheit dienen kann. Eine Untersuchung über die Variationen in den *Absorptionsspectren der Didymverbindungen*[3]) belegt diese Auffassung. Von den Banden der verschiedenen Krystalle verschieben sich einige bei der Lösung, andere nicht, und von ersteren wieder einige nach dem Roth, andere nach dem Blau hin. Diese Erscheinung soll ihre Erklärung durch die Annahme finden, dafs durch die Veränderlichkeit gewisser Banden bestimmte Bestandtheile des Didyms angezeigt werden; so werden dem *Praseodidym*[4]) und dem *Neodidym*[4]) besondere Banden zugeschrieben u. s. w. Es soll indessen nicht gesagt werden, dafs die Componenten des Didyms, welchen solchergestalt krystallinische wie chemische Individualität zugeschrieben wird, verschiedene einfache Körper, das ist Elemente, sind. Auch die Calcination verändert die Hauptabsorptionsrichtungen der krystallisirten Didymverbindungen, weshalb es möglich ist, dafs nicht sowohl verschiedene Elemente, als verschiedene Oxydationsstufen desselben Elementes vorliegen. — Merkwürdig ist, dafs die Lösungen der verschiedenen Didymsalze, wie des Sulfates, des Nitrates, Chlorürs, Platincyanürs u. s. w., nahezu gleiche

[1]) Compt. rend. **104**, 165. — [2]) JB. f. 1886, 305 f. — [3]) Compt. rend. **104**, 169, 777; Chem. News **55**, 148. — [4]) JB. f. 1885, 480.

Absorptionsspectren zeigen, während die Krystalle grofse Verschiedenheiten aufweisen.

C. M. Thompson's Note[1]) über das *Spectrum des Didyms* versucht darzuthun, dafs die charakteristischen Banden im Absorptionsspectrum des Didyms mindestens fünf verschiedenen Bestandtheilen angehören.

Von E. Demarçay[2]) liegen weitere spectralanalytische Untersuchungen über die *Ceriterden* vor[3]).

Eine Note von E. Demarçay[4]) über die *Spectra des Didyms und Samariums* betrifft einige charakteristische Banden des *Praseodidyms* und *Neodidyms*[5]).

A. Verneuil[6]) verwendet zur Darstellung eines *violett phosphorescirenden Schwefelcalcium*-Präparates ein Gemisch von 100 Theilen Muschelkalk von Hypopus vulgaris, 30 Theilen Schwefel und 0,02 Theilen von salpetrigsaurem Wismuth. Die eigenartige Phosphorescenz soll durch die bei der chemischen Einwirkung genannter Substanzen auf einander entstehenden Producte (Natriumcarbonat und -chlorid, sowie Calciumsulfid) und die Mischung derselben mit dem Magnesiumsalz hervorgebracht werden. Da ein Zusatz von Natriumcarbonat und Kochsalz die Leuchtstärke nicht merklich erhöht, mufs die Schale diejenigen Mengenverhältnisse davon enthalten, welche zur Hervorbringung der gewünschten Wirkung am meisten geeignet sind. Verneuil glaubt, dafs die Mischung mit fremden Substanzen den Molekularzustand des phosphorescirenden Schwefelcalciums beeinflussen.

E. Becquerel[7]) macht bezüglich dieser Schlufsfolgerung darauf aufmerksam, dafs Er schon in Seinen bekannten Untersuchungen über *Phosphorescenz der Calciumverbindungen* die Verschiedenheiten des Phosphorescenzlichtes von Präparaten, welche nach verschiedenen Methoden gewonnen wurden, auf physikalische Zustandsänderungen zurückgeführt habe, wie denn

---

[1]) Chem. News 55, 227. — [2]) Compt. rend. 104, 580. — [3]) JB. f. 1886, 311. — [4]) Compt. rend. 105, 276. — [5]) JB. f. 1886, 311; f. 1885, 480. — [6]) Compt. rend. 104, 501; Bull. soc. chim. [2] 47, 739. — [7]) Compt. rend. 104, 551; Chem. News 55, 123.

auch durch Erwärmung, also durch temporäre Zustandsänderung eine temporäre Aenderung der Phosphorescenz hervorgebracht werde.

E. Lommel[1]) veröffentlichte neue Studien über die *Phosphorescenz* von verschiedenen *Schwefelcalcium*- und *Schwefelstrontium*-Präparaten, bei welcher Er von einer früher angegebenen Untersuchungsmethode Gebrauch machte[2]). Bekanntlich zeigen die als Schwefelcalcium bezeichneten Substanzen die verschiedensten Phosphorescenzfarben von Roth bis Violett, und man weifs, dafs diese Verschiedenheiten nicht auf Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung beruhen, sondern durch die Herstellungsweise der Präparate und dergleichen bestimmt werden. Es erscheint daher von Interesse zu untersuchen, welche gemeinsamen Merkmale das Spectrum der verschieden phosphorescirenden Schwefelcalcium- resp. -strontiumsorten darbot. — Ein hellhimmelblau phosphorescirendes Schwefelcalcium-Präparat zeigte ein Spectrum zwischen $\lambda = 0{,}650$ und $\lambda = 0{,}428$, etwa von C im Roth bis G im Violett, durch zwei Minima in drei Abtheilungen getheilt; der erste Theil hatte ein Maximum im Gelb bei $\lambda = 0{,}584$, der zweite ein solches im Grün bei $\lambda = 0{,}517$, der dritte ein solches im Blau bei $\lambda = 0{,}462$. Bei allen anderen Schwefelcalcium-Präparaten waren ebenfalls die Abtheilungen vorhanden und zeigten die drei Maxima der Lichtstärke an denselben Stellen des Spectrums oder zwei derselben. Bei verschieden phosphorescirenden Präparaten waren nur die Maxima verschieden stark entwickelt und dadurch wird die verschiedene Farbenmischung des ausgestrahlten Phosphorescenzlichtes bedingt. — Die Schwefelstrontiumsorten zeigen geringere Uebereinstimmung in der Zusammensetzung ihres Phosphorescenzlichtes. Ihre Emissionsspectren besitzen nur ein Maximum der Lichtstärke, welches bei zwei Präparaten im Gelb, bei einem anderen im Grün liegt; jedenfalls ist das Spectrum selbst bei gleichem Farbenton mit einem Schwefelcalcium von dem Spectrum des letzteren sehr wesentlich verschieden. — Aus den weiteren Beob-

---

[1]) Ann. Phys. [2] 30, 47. — [2]) JB. f. 1883, 240.

achtungen ist hervorzuheben, dafs die weniger brechbaren Strahlen des ausgestrahlten Phosphorescenzlichtes gerade durch die brechbarsten des erregenden Lichtes hervorgerufen werden.

Unter dem Titel: *Spectroskopie der strahlenden Materie* hat W. Crookes[1]) weitere Veröffentlichungen gemacht, welche sich auf die *Phosphorescenz*erscheinungen nach Aufhören der Bestrahlung durch das Kathodenlicht und ihren zeitlichen Verlauf beziehen. Crookes hat zu diesen Untersuchungen ein besonderes *Phosphoroskop* construirt, welches auf der rotirenden Axe ein Unterbrechungsrad trägt, so dafs der Strom geschlossen respective unterbrochen wird, während ein undurchsichtiger Theil der Phosphoroskopscheibe sich zwischen dem Auge und der zu untersuchenden Substanz befindet. Dadurch sieht man nichts von den Kathodenstrahlen, die sonst leicht schwache Phosphorescenzen überdecken. Aendert man die Umdrehungsgeschwindigkeit des Apparates, so werden andere Linien des Phosphorescenzspectrums sichtbar, da deren Leuchtdauer nach Aufhören der Bestrahlung sehr verschieden ist. Crookes glaubt in dieser Beobachtungsmethode ein neues Mittel zur spectroskopischen Trennung der Bestandtheile von Gemischen phosphorescirender Substanzen zu besitzen und wendet dieselbe zunächst auf die *Spectra der seltenen Erden*, dann aber auch auf verschiedene andere Gemische an. Auf die Einzelheiten dieser Untersuchungen einzugehen, verbietet der Umfang der Mittheilungen. Es mag nur bemerkt werden, dafs Crookes auch durch die neuesten Beobachtungen in Seiner Auffassung bestärkt wird, dafs die Componenten des *Yttriums*, welche Er früher[2]) als G_α, G_β, G_δ etc. bezeichnet hat, wesentlich von einander verschiedene Substanzen sind. Beachtenswerth sind einige hierauf bezügliche Bemerkungen am Schlufs der Abhandlung. Crookes hält zwei Erklärungen der von Ihm geltend gemachten Thatsachen für möglich. Nach der einen Hypothese wäre der Begriff eines chemischen *Elementes* zu erweitern, insofern der für die che-

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 42, 111; Chem. News 55, 107, 119, 131. — [2]) JB. f. 1886, 307 ff.

mische Untersuchung einfache Körper noch durch Spectraluntersuchung zerlegt werden kann, da diese nicht allein die einfachen *Moleküle* entdecken hilft, sondern über die Architektur (? *F*) derselben Aufschlufs giebt und zeigt, wie unter verschiedenen Bedingungen dieselben letzten Atome sich zu verschiedenen Aggregaten (die immer noch chemische Elementarmoleküle sind) verbinden, welche sich durch verschiedenes Verhalten gegen das Kathodenlicht charakterisiren. Eine andere Möglichkeit wäre, dafs die durch die Crookes'sche Spectroskopie als verschieden nachgewiesenen Bestandtheile chemischer sogenannter Elemente die wirklichen Elemente wären, aus denen sich die sogenannten zusammensetzen. Keine dieser Hypothesen entspreche den Ansichten de Boisbaudran's[1]), welcher die Substanz, welche Crookes als *Yttrium* bezeichnet (und entweder als ein Gemisch verschiedener Elemente oder als ein Aggregat verschiedener Subaggregate derselben einfachen Materie aufgefafst wissen will) als ein chemisches Element betrachtet, das von anderen Elementen, Z_α und Z_β, die es als Verunreinigungen begleiten, nicht getrennt werden kann.

Lecoq de Boisbaudran[2]) wurde durch eine Untersuchung über die *Fluorescenz der Thonerde* zu der Anschauung geführt, dafs die rothe Fluorescenz, welche E. Becquerel[3]) bereits beobachtet und W. Crookes[4]) auch bei seinen Spectraluntersuchungen constatirt hat, nicht dem Aluminiumoxyd eigenthümlich ist, sondern einer Beimischung von Chromoxyd ihren Ursprung verdankt. Calcinirt und im Vacuum der Einwirkung elektrischer Entladungen unterworfen, zeigte die Thonerde keine Spur einer rothen Fluorescenz, während die Beimischung von $^1/_{100}$ bis $^1/_{1000}$ Theil Chromoxyd dieselbe mit grofser Intensität hervorbrachte und noch bei einem $^1/_{10000}$ Chromoxyd eine schwach rosa Färbung bemerkbar war. — E. Becquerel[5]) dagegen fand bei einem *Thonerde*präparat, welches de Boisbaudran dargestellt hatte und welches unter dem Einflufs der Kathodenstrahlen nur

[1]) JB. f. 1886, 308. — [2]) Compt. rend. **104**, 330. — [3]) JB. f. 1881, 131. — [4]) JB. f. 1879, 145 f.; f. 1881, 130 f. — [5]) Compt. rend. **104**, 334; Chem. News **55**, 99.

grün phosphoreseirte, in einem Phosphoroskope unter dem Einfluſs des elektrischen Bogenlichtes rothe Phosphorescenz. Becquerel betont, daſs die Verschiedenheit der erregenden Strahlungen die verschiedene Wirkung hervorbringe. Diese Erklärung ist in Uebereinstimmung mit den älteren Beobachtungen, daſs zwei Partien des Sonnenspectrums sich für die Erregung des Phosphorescenzlichtes bei Thonerde, *Rubin* und chromhaltiger Thonerde besonders wirksam zeigen. Hiervon geht die eine Partie von D bis F, die andere dehnt sich bis nach H aus. In den Kathodenstrahlen aber sind nur Strahlen kleinster Wellenlänge vorhanden, weshalb durch diese die rothe Phosphorescenz nicht erregt werden kann, während sie grünes Licht verursachen. Ueberdies bemerkt Becquerel, daſs die rothe Phosphorescenz nach Seinen früheren Beobachtungen auch bei reiner Thonerde erhalten werden kann, obwohl der Chromgehalt die Wirkung erheblich verstärkt. — L. de Boisbaudran hat indessen das Verhalten der *Thonerde* bei Zusatz verschiedener Oxyde näher untersucht [1]), um Seine Auffassung, daſs die Anwesenheit von Chromoxyd für die rothe Phosphorescenz nothwendig sei, zu stützen. Weiter hat Derselbe gefunden [2]), daſs einige *Spinelle* eine grüne Fluorescenz zeigen, während die meisen roth fluoresciren. Bei der künstlichen Darstellung von Spinellkrystallen kann man durch Zusatz von Mangan- oder Chromoxyd in sehr geringen Mengen willkürlich grüne oder rothe Färbung erzeugen.

W. Crookes [3]) widerspricht der obigen Ansicht de Boisbaudran's über die *Phosphorescenz der Thonerde* aus anderen Gesichtspunkten als Becquerel. Nach einer Recapitulation Seiner älteren Beobachtungen über das Phosphorescenzspectrum der Thonerde [4]), welches durch eine carmoisinrothe Linie (Doppellinie $\lambda = 6942$ und $\lambda = 6937$) charakterisirt ist und nach Mittheilung einer Anzahl von Linien im Spectrum des *Spinells* (Magnesiumaluminat) beschreibt Crookes Versuche, aus denen hervorgeht, daſs trotz einer Beimischung von Chromoxyd zur

---

1) Compt. rend. 104, 478, 554, 824. — 2) Daselbst 105, 261. — 3) Chem. News 55, 25; Lond. R. Soc. Proc. 42, 25. — 4) JB. f. 1879, 145 f.; f. 1881, 130 f.

Thonerde diese keine rothe Phosphorescenz erhält, wenn man sie nicht in der richtigen Weise behandelt. Um die carmoisinrothe Linie möglichst schön zu erhalten, wird die Thonerde (auch die ganz reine) bis nahe dem Schmelzpunkt des Platins erhitzt. Bei Aluminiumacetat nützt auch dies Verfahren nichts; dieses zeigt immer nur grünes Licht. Jedenfalls sei die rothe Phosphorescenz nicht durch Anwesenheit von Chromoxyd zu erklären, vielmehr seien die möglichen Ursachen ganz anderer Art. Crookes zählt einige Hypothesen auf, die vielleicht in Betracht kommen könnten.

In weiteren Untersuchungen über das Spectrum der phosphorescirenden Thonerde bespricht Derselbe[1]) die Methoden, Aluminium und Chrom von einander zu trennen und theilt Versuche mit über die Anwendbarkeit derselben in dem Falle, dafs der Ueberschufs an Thonerde aufserordentlich grofs ist. Ein *Phosphorescenzspectrum der Yttererde und des Lanthanoxydes* war bei früheren Arbeiten[2]) nicht zu erhalten gewesen, wenn die Erden aus der Sulfatlösung durch Ammoniak niedergeschlagen und bei Temperaturen unterhalb der Rothgluth getrocknet wurden. Nunmehr wurde Crookes[3]) durch die Erfahrungen mit stark calcinirter Thonerde veranlafst, die Erden stark zu erhitzen und erhielt Er dabei Spectra mit scharfen Linien.

Lecoq de Boisbaudran[4]) theilt über das *Phosphorescenzspectrum des Galliums* mit, dafs es einige Aehnlichkeit mit demjenigen die chromhaltigen Thonerde habe, wenn dem Galliumoxyd eine Spur von Chromoxyd beigemischt werde. Es besteht dann aus einer scharfen, rothen Linie und einer breiten, nebelhaften Bande. Die rothe Linie hat die Wellenlänge $\lambda = 6897$ bis 6898, während die Aluminiumlinie $\lambda = 6940$ entspricht. — In weiteren Abhandlungen über neue Fluorescenzen mit gut definirten Spectrallinien[5]) beschreibt Derselbe u. a. Versuche mit einer Mischung von *Thonerde* mit 2 Proc. *Samariumoxyd*, welche in Sulfat verwandelt im Vacuum unter dem Einflufs der Kathoden-

---

[1]) Chem. News 56, 59, 72. — [2]) JB. f. 1883, 248. — [3]) Chem. News 56, 62, 81. — [4]) Compt. rend. 104, 1584. — [5]) Daselbst 105, 258, 301, 343, 784.

strahlen ein Spectrum zeigt, ähnlich demjenigen, welches Crookes[1]) früher beschrieben hat. Vor der Gebläseflamme stark erhitzt, änderte die Mischung stark ihre spectroskopischen Eigenschaften und zeigte nun statt dreier Nebelbanden eine Anzahl scharfer Linien, welche drei Gruppen bilden, welche den Nebelbanden entsprechen, aber weniger brechbar sind. Crookes widerspricht[2]) der letzteren Behauptung und versucht darzuthun, dafs das Linienspectrum dasjenige ist, welches Er bei Erhitzung reiner Thonerde erhalten hat.

Eine andere Mittheilung von de Boisbaudran[3]) über die *Fluorescenz von Gemischen geglühter Thonerde mit anderen Oxyden* (von Ce, La, Er, Tn, Yb, Gd, Yt und U) kann nur erwähnt werden, wie auch bezüglich der Bemerkungen und Schlüsse, welche der französische Chemiker an Seine Untersuchungen über die *Fluorescenzspectra des Mangans und Wismuths* knüpfte, und anderer Mittheilungen auf die Abhandlungen[4]) und ein früheres Referat[5]) verwiesen werden mufs.

G. Quesneville[6]) erhebt in einer Betrachtung über die *Rotationspolarisation* in parallelem Licht Einwände gegen Biot's Formel, durch welche die Färbung des durch Quarzplatten hindurchgegangenen polarisirten Lichtes erklärt werden soll. Die theoretischen Auseinandersetzungen der Abhandlung gestatten keinen brauchbaren Auszug. — Derselbe bestimmte ferner das Rotationsvermögen des *Quarzes* für verschiedene Wellenlängen[7]).

S. P. Thompson[8]) giebt in einer Note über *Doppelprismen für Polarimeter* eine kurze Uebersicht über die neueren Constructionen von Polarisationsprismen und erörtert das Princip der für Ihn von Ahrens geschnittenen Prismen[9]).

E. C. Pickering[10]) hat früher ein *Polarimeter* angegeben, bei welchem das zu untersuchende Licht auf eine rechteckige Oeffnung fiel, von welcher ein doppeltbrechendes Prisma zwei

---

[1]) JB. f. 1885, 331 f. — [2]) Chem. News 56, 59, 72. — [3]) Compt. rend. 105, 347. — [4]) Daselbst 104, 1680; 105, 45, 206, 784, 1228. — [5]) JB. f. 1886, 311. — [6]) Monit. scientif. [4] 1, 695, 1187. — [7]) Daselbst 441. — [8]) Phil. Mag. [5] 24, 397. — [9]) JB. f. 1885, 335; f. 1886, 287. — [10]) Ann. Phys. Beibl. 11, 99.

aneinander grenzende Bilder entwirft. Polarisation des Lichtes hat bei diesem Apparat verschiedene Helligkeit der Bilder im Gefolge, weshalb zur Messung der Polarisation durch Drehung eines eingeschalteten Nicols auf gleiche Helligkeit eingestellt wird. Neuerdings wird die rechteckige Oeffnung durch eine Reihe von Metallstäbchen, welche um ihre eigene Breite von einander abstehen, ersetzt, um den Apparat empfindlicher zu machen.

L. Laurent[1]) hat dem von Ihm[2]) angegebenen *Saccharimeter* eine Einrichtung gegeben, welche es zur objectiven Darstellung geeignet macht.

Th. und A. Duboscq[3]) wenden in einem neuen *Saccharimeter* ein Polariskop von Senarmont an, welches sowohl als Polarisator wie auch als Analysator ein System von zwei senkrecht zur Axe geschnittenen Quarzprismen mit entgegengesetztem Drehungsvermögen enthält. Zwischen zwei gekreuzte Nicols gebracht, zeigt dieses Polariskop im oberen und im unteren Theile des Gesichtsfeldes je einen geradlinigen Streifen, den Stellen entsprechend, wo die Dicke des rechtsdrehenden Quarzes gleich derjenigen des linksdrehenden ist. Bei der Normalstellung des Apparates bilden beide Streifen eine gerade Linie; bringt man dann eine drehende Lösung in denselben, so treten sie nach beiden Seiten auseinander und man muſs durch eine entsprechende Verschiebung des Linksquarzes die Normalstellung wieder herstellen, was in derselben Weise geschieht wie bei älteren Apparaten.

H. Landolt[4]) stellte in einer Abhandlung über *polaristrobometrisch-chemische Analyse* die Rechnungsmethoden zusammen, deren man sich bedient, um die specifische Rotation eines circularpolarisirenden Körpers zu bestimmen: 1) bei *Lösungen*, welche bloſs aus diesem und der inactiven Flüssigkeit bestehen; 2) bei Lösungen einer activen Substanz in zwei inactiven Flüssigkeiten; 3) bei Lösungen zweier activer Substanzen in einer inactiven Flüssigkeit. Das Verfahren wird in allen Fällen durch

[1]) Compt. rend. 105, 409. — [2]) JB. f. 1874, 166. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 11, 47. — [4]) Berl. Acad. Ber. 1887, 957.

charakteristische Beispiele erläutert. Am Schlufs der Arbeit macht Landolt darauf aufmerksam, dafs die Eigenschaft vieler activer Körper, mit bestimmten inactiven Substanzen zusammengebracht, erhebliche Aenderungen des *Rotationsvermögens* zu erleiden, zur Ermittelung des Gehaltes einer Lösung benutzt und mannigfach für die polaristrobometrische Analyse verwerthet werden kann.

W. Peddie[1]) basirt eine Methode, das *specifische Rotationsvermögen* von *Flüssigkeiten* zu bestimmen, auf den Umstand, dafs die Drehung für Strahlen verschiedener Wellenlängen verschieden ist. Vor den Polarisationsapparat wird ein Spectralapparat gestellt, welcher das durch die Flüssigkeitsschicht zwischen Nicol'schen Prismen durchgegangene Licht zerlegt; das Spectrum wird dann von dunkelen Banden durchzogen, deren Anzahl von dem Drehungsvermögen der Flüssigkeit abhängt. Es wird gezeigt, wie sich diese Erscheinung zur Ermittelung des specifischen Rotationsvermögens benutzen läfst.

Péter[2]) stellt einige Beobachtungen über das *Rotationsvermögen fetter Oele* (Mandelöl, Colzaöl, Leinöl, Olivenöl, Ricinusöl u. s. w.) zusammen.

L. Grimbert[3]) gelangt beim Studium der *circularen Dispersion*, welche Er durch den Quotienten $\frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_C}$ bewerthet, zu dem bemerkenswerthen Resultat, dafs den verschiedenen von Ihm untersuchten *Zucker*arten nahezu derselbe Dispersionswerth 1,256 zukommt, obwohl die Werthe $[\alpha]_D$ und $[\alpha]_C$ sehr verschieden sind. — Die bei einer Anzahl *Alkaloïde*, beim *Campher*, dem *Cholesterin* und *Terpentinöl* gewonnenen Ergebnisse leiten zu den folgenden Schlüssen: 1) für die untersuchten Körper bleibt der Dispersionswerth constant unabhängig von der Concentration der Lösung; 2) die Dispersionskraft derjenigen Stoffe, deren Rotation mit der Zeit sich ändert, bleibt constant während der Gesammtdauer der Veränderung; 3) für ein und denselben Körper variirt

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 17, 941. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 48, 483. — [3]) Chem. Centr. 1887, 1531 (Ausz.).

die Dispersion kaum mit der Natur des Lösungsmittels; 4) jede Substanz besitzt einen eigenen Dispersionswerth, jedoch scheint keine Beziehung zwischen der chemischen Constitution und der Dispersion zu bestehen. — Bezüglich der specifischen Rotation des *Camphers* fand Grimbert, daſs sie sich mit der Concentration des angewandten Alkohols ändert, in ätherischen Lösungen aber unabhängig von der Concentration ist.

Es ist E. J. Maumené früher[1]) gelungen, durch die Einwirkung von Silbernitrat auf Zucker eine *optisch inactive Zuckerverbindung* zu erhalten, welcher Er den Namen *Inactose* beigelegt hat. Neuerdings wiederholte Darstellungen dieses Präparates[2]) zeigten, daſs der dabei angewendete Zucker etwas alkalisch sein muſs.

D. Gernez[3]) beobachtete, daſs zahlreiche Substanzen, welche an und für sich kein *Drehungsvermögen* besitzen, durch Einwirkung auf optisch active Körper das Drehungsvermögen derselben oft sehr stark erhöhen können. Diese Thatsache wurde schon von Biot bei der Einwirkung von Borsäure auf Weinsäure gefunden; dasselbe beobachtete Pasteur[4]) an der Aepfelsäure. Gernez fand, daſs viele *Amide*, Formamid, Acetamid, Harnstoff u. s. w., *Säuren*, Arsensäure, arsenige Säure, Molybdänsäure, Antimonsäure, ebenso viele *Salze*, wie die arsensauren, molybdänsauren und wolframsauren Salze der Alkalien in derselben Weise wirken. Genauer untersucht wurde vorläufig die *Aenderung des Drehungsvermögens der Weinsäure* bei Hinzufügen von *molybdänsaurem Natrium*. Die mitgetheilte Tabelle der Resultate zeigt, daſs zunächst das Drehungsvermögen stetig wächst, je mehr molybdänsaures Natrium der Weinsäurelösung zugesetzt wird, bis ein Maximum erreicht wird, wenn sich äquivalente Mengen beider Substanzen in der Lösung befinden. Dasselbe ist 37,57 mal so groſs wie das Drehungsvermögen der Weinsäure. Die Bildung einer *Verbindung* von Weinsäure mit Natriummolybdat erklärt in einfacher Weise so, daſs die Rotation in Lösungen, welche weniger

---

[1]) JB. f. 1869, 745. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 48, 773. — [3]) Compt. rend. 104, 783. — [4]) JB. f. 1860, 257.

als 1 Aequivalent des Molybdats enthalten, dem Gewichtsgehalt an inactiver Substanz proportional gehe. Fügt man mehr molybdänsaures Salz zu der Lösung als 1 Aequivalent, so wird das Drehungsvermögen nur sehr wenig geschwächt, selbst bei 7 Aequivalenten erweist sich die active Verbindung noch stabil.

R. Pribram[1]) vertritt in einer Abhandlung über die *specifische Drehung optisch activer Substanzen in sehr verdünnten Lösungen* die Ansicht, dafs die gebräuchlicheren Theorien über die physikalische Ursache der Aenderung im optischen Verhalten bei Verdünnung der Lösung nicht haltbar sind. Man nimmt gewöhnlich entweder die Existenz complexer Moleküle der activen Substanz, welche bei fortschreitender Verdünnung mehr und mehr zerfallen, oder die Bildung von Hydraten an. Nach beiden Theorien mufs schliefslich eine Verdünnung erreicht werden, bei welcher das Drehungsvermögen constant wird, sofern weiterer Zusatz des Lösungsmittels weder dissociirend wirken kann, weil die complexen Moleküle sämmtlich zerfallen sind, noch zur weiteren Hydratbildung Veranlassung geben wird. Mit der Thatsache, dafs auch in sehr verdünnten Lösungen das specifische Drehungsvermögen fortwährend zu- oder abnimmt, wären also beide Theorien nicht zu vereinigen, und diese Thatsache wird durch Pribram's Beobachtungen an *Weinsäure*, *Nicotin* und *Rohrzucker* als wahrscheinlich hingestellt. Dabei stimmen diese Beobachtungen an Rohrzucker mit der von Tollens[2]) aufgestellten Formel nicht überein; die Abweichungen sind um so gröfser, je stärker die Verdünnung ist. — Als eine Hypothese, welche der beobachteten Thatsache gerecht wird, bezeichnet Pribram eine von Landolt ausgesprochene, von Ihm weiter ausgeführte Vermuthung, welche die physikalische Ursache der Aenderung des Drehungsvermögens in Aenderungen der Atomgruppirung suchen will.

G. J. W. Bremer[3]) macht dagegen geltend, dafs auch die Landolt'sche Hypothese die Constanz des *Drehungsvermögens*

---

[1]) Ber. 1887, 1840. — [2]) JB. f. 1884, 300. — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 6, 255.

von einer gewissen Verdünnung an ergeben müsse, da die Wirkungssphären der einzelnen Moleküle in Bezug auf das Lösungsmittel sich schliefslich nicht mehr schneiden. Auch hält Bremer die Messungen Pribram's nicht für genügend, um daraus eine mit fortschreitender Verdünnung stetig fortschreitende Veränderung des Drehungsvermögens zu folgern.

W. H. Perkin[1]) hat die im vorigen Jahresbericht[2]) besprochene Ansicht, dafs sich aus dem molekularen Rotationsvermögen eines Hydrats ein Schlufs ziehen lasse, ob dasselbe eine wahre chemische Verbindung mit den Elementen des Wassers oder blofs eine molekulare Wasser enthaltende Vereinigung sei, auf Chloralhydrat angewandt und die Resultate Seiner Untersuchung in einer Abhandlung über das *magnetische Rotationsvermögen und die Dichte von Chloral, Chloralhydrat und hydratisirtem Aldehyd* niedergelegt. Er gelangt zu dem Schlusse, dafs Chloralhydrat als *Trichloräthylidenglycol* aufzufassen sei. — Auffallende Aenderungen der Dichtigkeit mit der Temperatur bei einer Mischung von Aldehyd und Wasser führen zu der Folgerung, dafs die Mengen, in welchen sich Aldehyd mit Wasser chemisch verbindet, mit der Temperatur veränderlich sind.

H. E. J. G. du Bois[3]) hat im Anschlufs an die Arbeiten von A. Kundt[4]) über die *magnetische Circularpolarisation in Kobalt und Nickel* neue Messungen angestellt, um die gegenseitige Abhängigkeit der Drehung und Magnetisirung der dünnen metallischen Schichten zu ergründen. Die Untersuchung hat vorwiegend physikalisch-theoretisches Interesse.

E. Pringsheim[5]) widerspricht in einer Abhandlung über die *chemische Wirkung des Lichtes auf Chlorknallgas* den Aeufserungen von Bunsen und Roscoe[6]) über die Frage, in welcher Weise bei der Salzsäurebildung die der Lichtbewegung entnommene Kraft zu chemischer Arbeit Verwendung findet. Er unterscheidet bei der Einwirkung des Lichtes auf das Gemisch von Chlor und Wasserstoff drei Phasen. In der ersten Phase

---

[1]) Chem. Soc. J. 51, 808. — [2]) JB. f. 1886, 313. — [3]) Ann. Phys. [2] 31, 941. — [4]) JB. f. 1884, 304; f. 1885, 344; f. 1886, 315. — [5]) Ann. Phys. [2] 32, 384. — [6]) JB. f. 1855, 173; f. 1857, 158 (Ph. J.), 37 ff.

findet keine merkliche Veränderung des Gases statt, in der zweiten tritt eine allmählich sich bis zu einem Maximum steigernde Salzsäurebildung ein, in der dritten werden in gleichen Zeiten gleiche Säuremengen gebildet. Die Deutung dieser Beobachtungsthatsachen soll sein, dafs zuerst das Gas durch eine Veränderung der Atomanordnung die Fähigkeit erwirbt, bei fortgesetzter Bestrahlung Salzsäure zu bilden; dann soll bei der langsamen Salzsäurebildung eine Zwischensubstanz entstehen, welche nicht lediglich aus H und Cl entsteht, sondern, da die Salzsäurebildung nur bei Gegenwart von Wasserdampf vor sich geht, wahrscheinlich eine *Oxysäure des Chlors* ist; diese endlich soll zersetzt werden, wobei sich das ursprünglich vorhandene Wasserquantum immer wieder erneuert. Den von Bunsen und Roscoe versuchten Nachweis, dafs bei der photochemischen Verbindung des Chlorknallgases eine Arbeit geleistet wird, für welche eine äquivalente Lichtmenge verschwindet, hält Pringsheim nicht für zutreffend; vielmehr liege der Beweis für jene Behauptung in der Thatsache, dafs die Menge der gebildeten Salzsäure der Lichtintensität proportional sei.

A. Richardson[1]) hat in einer Untersuchung über die *Einwirkung des Lichtes auf die Halogenwasserstoffe* in Gegenwart von Sauerstoff gefunden, dafs eine Zersetzung von gasförmigem *Chlor-* und *Bromwasserstoff* durch das Sonnenlicht eingeleitet wird, wenn die Mischung derselben mit Sauerstoff Feuchtigkeit genug enthält. Der Ueberschufs des vorhandenen Sauerstoffs über die aus der Zersetzung stammende Menge Chlor bestimmt die Intensität derselben. Trockenes oder nicht genügend feuchtes HCl und HBr ist vollkommen beständig, selbst bei einem grofsen Ueberschufs von Sauerstoff. Dagegen wird *Jodwasserstoff* auch im trockenen Zustande durch Sauerstoff zerlegt. — HBr und HJ erfahren auch im Sonnenlicht eine Einwirkung durch feuchten, rothen Phosphor und setzen Krystalle an den Gefäfswänden ab, welche als PH_4Br respective PH_4J angesehen werden. Die Reaction soll der Gleichung $2P + 3H_2O + HBr = PH_4Br + H_3PO_3$ entsprechen.

H. E. Armstrong[2]) bemerkt zu der obigen Mittheilung von

---

[1]) Chem. Soc. J. 51, 801. — [2]) Daselbst 806.

Richardson, sie bringe einen neuen Beleg dafür bei, dafs die *Reactionen*, welche man gewöhnlich als zwischen zwei Substanzen stattfindend denkt, in den meisten Fällen die Anwesenheit einer dritten Substanz, eines Catalysten, verlangen.

J. Schramm und J. Zakrzewski[1]) machten die *Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe* unter dem Einflufs des *Lichtes* zum Gegenstand einer Spectralstudie. Sie entwarfen ein Spectrum von 30 cm Länge auf einem Schirm, auf welchem eine Anzahl Probegläschen von 0,4 cm innerem Durchmesser befestigt waren. In diesen befand sich eine abgewogene Quantität des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffs, welcher mit einigen Tropfen Brom bei schwachem Gaslicht gefärbt worden war, gleichmäfsig vertheilt. Es wurde dann der Verlauf der Entfärbung in den einzelnen Probegläschen bis zum völligen Verschwinden des Broms beobachtet. — Untersucht wurden *Toluol*, *Aethylbenzol* und *m-Xylol*. Dabei zeigte sich, dafs jenseits der Fraunhofer'schen Linie *B* im dunkelrothen und ultrarothen Theile des Spectrums auch nach stundenlangem Bleichen keine Entfärbung eintrat, und dafs von *G* an die Curve der Reactionsgeschwindigkeit sich fast asymptotisch der Abscissenaxe nähert, so dafs bei den späteren Versuchen nur der Theil zwischen *B* und *H* beobachtet zu werden brauchte. Die Reactionscurven standen in enger Beziehung zum *Absorptionsspectrum* des *Brom*dampfes; die photochemische Einwirkung wird von denjenigen Strahlen ausgeübt, welche vom Brom absorbirt werden. Indessen fällt das Maximum der Wirkung nicht mit der stärksten Absorption zusammen, sofern die Reactionscurven immer ein Maximum zwischen *D* und *E* und eine Convexität in der Nähe von *F* zeigten, während die Absorptionsbanden des Broms im Grünblau und Blau viel deutlicher hervortreten, als diejenigen im Gelbgrün und Orange.

G. Staats[2]) empfiehlt zur Demonstration der *photochromatischen Eigenschaften des Chlorsilbers* folgendes Verfahren: Man taucht eine gut polirte Silberplatte in eine 5 procentige Lösung

---

[1]) Monatsh. Chem. 8, 299. — [2]) Ber. 1887, 2322.

von Eisenchlorid, wobei sie eine schieferfarbige, einen Stich ins Violette zeigende Färbung annimmt, nimmt sie nach etwa zehn Secunden wieder heraus, trocknet sie schnell mit einem Tuchlappen ab und bedeckt sie mit kirschrothem, orangefarbigem, smaragdgrünem und kornblumenblauem Glase. Im Sonnenschein erscheinen die Farben nach wenigen Minuten, und zehn Minuten genügen bei intensivem Licht, die Farben deutlich sichtbar zu machen. Dieselben lösen sich leicht in Ammoniakwasser. — Ueberexponirte Platten erhalten leicht einen Stich ins Braun.

Der Zweck einer photometrischen Untersuchung von G. Marktanner-Turneretscher [1]) über die *Lichtempfindlichkeit verschiedener Silberverbindungen* war, die bis jetzt meist nur qualitativ angegebene Lichtempfindlichkeit in quantitativem Verhältnisse zu bestimmen und dadurch den Einfluſs der chemischen Zusammensetzung homologer Reihen auf das photochemische Verhalten zu beurtheilen. Die Versuche bezogen sich auf die Silbersalze der Fettsäurereihe, der wichtigeren Glieder der Oxalsäurereihe sowie auf einige andere lichtempfindliche Substanzen, welche in der praktischen Photographie verwerthet werden. Als Basis der Vergleichung dienten Normal-Chlorsilberpapier, nach Bunsen'scher Methode dargestellt. Die zur Untersuchung gezogenen Papiere mit organischen Silbersalzen wurden in ähnlicher Weise präparirt, entweder indem zuerst die Streifen mit der Normallösung des Kalisalzes der betreffenden Säure (d. h. das Molekül des Salzes, ausgedrückt in Grammen, gelöst in 1000 ccm Wasser) imprägnirt und dann auf der Normallösung von Silbernitrat schwimmen gelassen, oder indem zuerst das Silbernitrat-, dann das Kalisalzbad angewendet wurde. Die Streifen waren also entweder mit Silber- oder mit Salzüberschuſs dargestellt. Drittens wurden dieselben auch nach der Einwirkung von Ammoniakdampf untersucht. Die Messungen geschahen mit Vogel'schen Photometerscalen. Dieselben sind in umfangreichen Tabellen zusammengestellt, welche wenig allgemeine Gesetzmäſsigkeiten erkennen lassen, weshalb bezüglich der Resultate auf die Abhandlung ver-

[1]) Wien. Akad. Ber. (2te Abth.) 95, 579.

wiesen werden mufs. Nur mag erwähnt werden, dafs das *oxalsaure Silber* mit Ammoniakräucherung sich als das empfindlichste und sich am intensivsten färbende der untersuchten organischen Silbersalze charakterisirt.

Bezüglich einer zweiten Abhandlung von J. M. Eder[1]) über die *Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers* gegen das Sonnen*spectrum* mufs auf das Referat[2]) über den ersten Theil der Untersuchung und die Abhandlung selbst verwiesen werden, da das vorliegende neue Material keinen brauchbaren Auszug zuläfst.

---

[1]) Wien. Acad. Ber. (2te Abth.) 94, 75. — [2]) JB. f. 1885, 349.

Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche.

C. Schall[1]) bedient sich zur *Illustrirung des* Dulong-Petit'*schen Gesetzes* zweier Stäbe von Zink und Zinn von gleichem Gewicht. Da die beiden Metalle auch sehr angenähert das gleiche specifische Gewicht besitzen, so werden gleichwiegende übereinstimmende Formen derselben auch nahezu dieselbe Oberfläche besitzen. Die Stäbe sind an einem Ende durchlocht und werden nach dem Erhitzen auf 150 bis 170° mittelst Drahthaken schnell in zwei Kästen aus Paraffin gelegt, welche man sich leicht aus einer käuflichen Tafel dieser Substanz zurecht schneidet. Dieselben schmelzen so eine ihrer Wärmecapacität proportionale Masse von dem sie eng umschliefsenden Paraffin ab, welches durch ein Loch am Boden der etwas geneigt stehenden Behälter in untergestellte Bechergläser abfliefst. Damit dieses ungehindert vor sich geht, ruhen die Metallstäbe nicht direct auf dem Boden der Kästen, sondern auf zwei dünnen Holzstäben. Da das Atomgewicht des Zinns fast das doppelte von dem des Zinks beträgt, so liefert es etwa nur die Hälfte an abtropfendem Paraffin.

R. Schiff[2]) hat eine einfache Vorrichtung construirt, um den *Ausdehnungscoëfficient der Gase* einem gröfseren Zuhörerkreis zu demonstriren. In einer mit Glashahn versehenen Bürette

[1]) Ber. 1887, 915. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 68.

sind 273 ccm trockene Luft bei 0° abgeschlossen worden, während das Quecksilber in der Bürette und in der mit einem Schlauch damit verbundenen offenen Röhre auf gleicher Höhe stand. Hierauf leitet man Wasserdampf durch den umgebenden Glasmantel des Apparates, stellt nach erfolgtem Temperaturausgleich die äufsere und innere Quecksilberkuppe auf gleiche Höhe, und kann dergestalt zeigen, dafs das Gasvolumen jetzt 373 ccm beträgt. Man kann natürlich die Dimensionen des Apparates reduciren und als Anfangsvolumen, z. B. 27,3 ccm wählen; so dafs die Zunahme pro Grad 0,1 ccm beträgt.

W. A. Shenstone und J. Tudor Cundall[1]) haben zur Demonstration des Soret'schen Versuchs[2]), dafs *Ozon* vollständig von Terpentinöl absorbirt wird, und dafs 3 Vol. Sauerstoff zur Bildung von 2 Vol. Ozon nöthig sind, einen einfachen *Apparat* construirt, dessen Beschreibung ohne Abbildung nicht möglich ist.

Fr. C. G. Müller[3]) hat zur Bestimmung des *Sauerstoff-* und *Stickstoffgehaltes in der atmosphärischen Luft* die folgende Anordnung, welche sich auch in der *Vorlesung* anwenden läfst, angegeben. Die zu untersuchende Luft befindet sich in einer etwa 3 Liter haltenden Flasche und wird durch Wasser, welches sich in einem Hahnentrichter befindet, zum Ausströmen in eine zweite höher gestellte und unten mit einem Tubulus versehene Flasche gebracht, wobei die ausströmende Luft vorher eine mit gekörntem Kupfer beschickte und zum Glühen erhitzte Röhre von schwer schmelzbarem Glase zu passiren hat. Das Wasser fliefst aus dem Tubulus der zweiten Flasche in einen graduirten Cylinder aus; die Differenz des in die erste Flasche eingegossenen und aus der zweiten Flasche ausgeflossenen Wassers giebt das Volumen des vom Kupferoxyd aufgenommenen Sauerstoffs, während das ausgeflossene Wasser selbst dem Stickstoffvolumen entspricht. Nach Beendigung des Versuchs kann man aufserdem noch zeigen, dafs in dem Gas der zweiten Flasche eine Kerze erlischt, sowie dafs die mit Kupfer gefüllte Röhre schwerer geworden ist. —

[1]) Chem. Soc. J. 51, 625. — [2]) JB. f. 1865, 120. — [3]) Chem. Centr. 1887, 445.

Um das *Niedersinken von Salzlösungen in Wasser* zu zeigen, wird ein gröfserer mit Wasser gefüllter Glascylinder mit einer Glasplatte bedeckt, an welche mittelst eines Wachsstockes ein gröfserer Krystall von Kaliumpermanganat so befestigt ist, dafs er in verticaler Stellung etwa 10 mm tief in die Flüssigkeit ragt. Alsbald senkt sich ein dünner rother Faden von Salzlösung hinab. In Folge der Reibung der niedersinkenden Lösung an dem Wasser bilden sich zuerst kugelige Anschwellungen, welche sich in glockenförmige Gebilde und schliefslich in schöne, wirbelnde, sich oftmals durchdringende Ringe verwandeln.

K. Kraut[1]) empfiehlt zur Demonstration der *Einwirkung des Sauerstoffs auf Ammoniak*, die bei diesem Vorlesungsversuch gebräuchliche Platinspirale[2]) durch ein Platin- oder Palladiumblech zu ersetzen. Durch ein 0,2 mm dickes Palladium- oder Platinblech von etwa 1 cm Breite und 5 bis 6 cm Länge zieht man einen Platindraht, der das Blech in einen 800 bis 900 ccm fassenden Kochkolben einzuhängen gestattet. Der Kochkolben ist mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen, dessen Durchbohrungen zwei 4 mm weite, rechtwinkelig gebogene Glasröhren durchdringen. Das eine Glasrohr mündet unmittelbar unter dem Kork, das zweite dient zum Einleiten des Sauerstoffs und mündet 5 cm über der Flüssigkeit. Füllt man die Flasche zu $1/_5$ mit starkem Salmiakgeist von 20 Proc., hängt das Blech glühend ein, ohne es in die Flüssigkeit tauchen zu lassen, leitet einige Secunden einen raschen Sauerstoffstrom hinzu, und sperrt hierauf den Strom ab, so erhitzt sich das unter die sichtbare Glühhitze abgekühlte Blech wieder zum dunkeln Rothglühen und erzeugt weifse Nebel von salpetersaurem Ammoniak. Man leitet wiederum einige Secunden Sauerstoff ein, und sieht jetzt in der Flasche gelbe Dämpfe von Untersalpetersäure erscheinen, deren Farbe beim dritten und vierten Einleiten von Sauerstoff so dunkel wird, dafs man sie auf weite Entfernungen erkennt.

Cl. Winkler[3]) empfahl zur bequemen *Entwickelung von Chlor* den Chlorkalk mittelst eines indifferenten Bindemittels in

---

[1]) Ber. 1887, 1113. — [2]) JB. f. 1865, 156. — [3]) Ber. 1887, 184.

Stücke zu formen und damit einen gewöhnlichen Kipp'schen Gasentwickelungsapparat anzufüllen. Als brauchbares Bindemittel hat sich Gyps erwiesen. Die Formung wird in folgender Weise vorgenommen. Man mengt besten trockenen Chlorkalk mit einem Viertel seines Gewichtes gebrannten Gyps auf das innigste, und feuchtet das Gemenge mit kaltem Wasser in dem Maſse an, daſs beim Durcharbeiten eine feuchte bröcklige Masse entsteht, die sich nur mit Mühe zwischen den Fingern ballen läſst. Durch kurzes Stampfen mit einer eisernen Mörserkeule ertheilt man dieser Masse die erforderliche Homogenität und schlägt sie sodann in ein auf horizontaler Grundlage ruhendes eisernes Rahmengeviert von 10 bis 12 mm Höhe, wozu man sich eines flachen eisernen Schlägels bedient. Ist der Rahmen reichlich vollgestampft, so breitet man über seinen Inhalt ein Stück Wachstuch oder Gummiplatte und unterwirft das Ganze dem Druck einer starken Presse. Die jetzt fertige viereckige Chlorkalkscheibe wird dann unter Anlegung einer eisernen Reiſsschiene an den sie umschlieſsenden Rahmen zu Würfeln geschnitten, dann aus dem Rahmen heraus auf eine Holzunterlage gedrückt und bei einer 20° nicht überschreitenden Temperatur möglichst rasch getrocknet. Die lose an einander haftenden Würfel trennt man mit den Fingern und hebt sie gut verschlossen auf. Zum Gebrauch füllt man sie in einen Kipp'schen Gasentwickelungsapparat mit eingeschliffenem Hahn und beschickt diesen mit Salzsäure von 1,124 spec. Gewicht, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt wird und keine Schwefelsäure enthalten darf.

M. Rosenfeld[1]) beschrieb einen *Apparat* zur *Darstellung von Chlorknallgas* für *Vorlesungs*zwecke. Derselbe besteht aus einem 18 mm weitem, 17 cm hohem Glasrohr *Z*; in dessen unterem Ende mittelst eines Kautschukpfropfen zwei Kohlenelektroden befestigt sind, und dessen obere Oeffnung einen mit einer 14 cm langen, zweischenkeligen Kugelröhre versehenen Pfropfen trägt. Das Zersetzungsgefäſs ist mit einem 4,5 cm weiten Cylinder um-

[1]) Ber. 1887, 1154.

hüllt, in welchen die für die Ein- und Abführung von Wasserdampf sowie zum Ablassen des condensirten Wassers bestimmten Röhren hineinragen. Zur Ausführung der Operation füllt man die Röhre *Z* zu zwei Drittel mit einer Mischung von gleichen Voluminis Salzsäure und Wasser, welche in der Hitze mit Kochsalz gesättigt wurde, fügt noch so viel Salzsäure hinzu, dafs eine kleine Menge Kochsalz ausgeschieden bleibt, leitet Wasserdampf in den äufseren Mantel ein und verbindet die Pole mit zwei Bunsen'schen Elementen. Es tritt dann eine so lebhafte Gasentwickelung ein, dafs schon nach Verlauf dreier Minuten eine an der Entwickelungsröhre befestigte Glaskugel in der üblichen Weise zur Explosion gebracht werden kann.

A. Mermet[1]) beschrieb einige *Vorlesungs*versuche. Zur *Darstellung von Siliciumwasserstoff* schmilzt man eine 4 bis 5 mm weite Glasröhre an einem Ende zu, führt in dieselbe ein mehrfach zusammengefaltetes, ungefähr 2 ccm langes Stück Magnesiumband ein und erhitzt dann die Röhre in der Bunsen-schen Flamme. Das Magnesium reducirt hierbei die Kieselsäure des Glases, es bildet sich *Siliciummagnesium*, welches den unteren Theil der Röhre mit einem schwarzen Ueberzug von etwa 1 cm Höhe bedeckt. Man läfst die Röhre abkühlen und wenn sie noch warm anzufühlen ist, giefst man einige Tropfen Salzsäure hinzu. Das überschüssige Magnesium und dessen Siliciumverbindung werden lebhaft angegriffen, es entwickeln sich Gasblasen, die, wenn sie an die Luft gelangen, unter eigenthümlichem Geräusch verbrennen, indem sich Kieselsäure an den Rand der Röhre absetzt, und Wolken derselben Substanz sich verbreiten. Will man mit gröfseren Mengen dieser Substanz arbeiten, so nimmt man einen eisernen Fingerhut, den man durch Ausglühen von der anhaftenden Zinnschicht befreit hat, hängt ihn mittelst eines um seinen Rand gebogenen Drahtes über einem Bunsen'schen Brenner auf, und schmilzt darin rasch ein Gemenge von Glas- und Magnesiumpulver zusammen. Man beobachtet bald ein lebhaftes Erglühen und wenn man jetzt die

[1]) Bull. soc. chim. [2] 47, 306.

Flamme entfernt, so beobachtet man, wie das Siliciummagnesium in Berührung mit der Luft theilweise verbrennt und sich mit einer weifsen Schicht bedeckt. Wenn die Masse erkaltet ist, bringt man sie in ein Glasgefäfs und übergiefst sie mit Salzsäure, worauf sich Siliciumwasserstoff entwickelt und verbrennt. Im Fingerhut bleibt eine härtere und an den Wänden anhaftende Masse zurück, welche mit Salzsäure angefeuchtet, eine sehr rasche Gasentwickelung unter Hervorbrechen kleiner Flämmchen und reichliche Kieselsäuredämpfe erzeugt. — Die Darstellung von *eisensaurem Kali*[1]) gelingt nur unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmafsregeln. Versetzt man in einem Proberöhrchen $^1/_2$ ccm Eisenchlorid mit überschüssiger concentrirter Kalilauge, so erhält man einen gelben Niederschlag, der von einer farblosen Flüssigkeit bedeckt ist. Wirft man jetzt auf die erhitzte Flüssigkeit eine starke Messerspitze von Chlorkalk, so bildet sich nicht das Ferrat, sondern das Eisenhydroxyd veranlafst die Zersetzung des Chlorkalkes, die Masse färbt sich dunkler und unter Schäumen entweicht Sauerstoff. Ueberläfst man das Ganze sich selbst, so bleibt die überstehende Flüssigkeit vorläufig farblos, nach einigen Stunden beobachtet man aber eine schwache rosaviolette Färbung, welche durch die Bildung von Permanganaten[2]) veranlafst wird. Um das eisensaure Salz zu erhalten, mufs man die Mischung des Kalihydrates und Eisenchlorides mit Wasser abkühlen, ehe man den Chlorkalk und noch ein Stückchen festes Kalihydrat hinzusetzt. Dann erwärmt man gelinde und giefst die Mischung in einen Trichter, der mit Asbest verstopft ist, worauf eine violettrothe Lösung von Kaliumferrat hindurch filtrirt. Verdünnt man mit Wasser und setzt etwas Salzsäure hinzu, so bildet sich unter lebhafter Sauerstoffentwickelung Eisenchlorid. — Im Anschlufs an diese Mittheilungen erwähnt Er einer sehr heftigen Explosion, die sich ereignete, als *Unterchlorigsäureanhydrid* in der bekannten Weise durch Ueberleiten von Chlor über Quecksilberoxyd bereitet und das Gas statt mit einer Mischung von Eis und Salz durch flüssiges Chlormethyl abgekühlt wurde. Der Versuch verlief anfangs ganz

[1]) Vgl. Bloxam, JB. f. 1886, 411. — [2]) Von Spuren Mangan (des Eisens?).

regelmäfsig und schon hatten sich 5 bis 6 ccm flüssiges Unterchlorigsäureanhydrid verdichtet, als eine äufserst heftige Explosion eintrat, deren Ursache Er darin findet, dafs Dämpfe des Chlormethyls in das Condensationsgefäfs gelangt seien und die Zersetzung des Unterchlorigsäureanhydrids veranlafst hätten.

Allgemeines.

A. C. Cousins [1]) machte auf folgende Beziehungen zwischen *Quecksilber*, *Gold* und *Thallium* aufmerksam.

	Spec. Gewicht	Atomgew.	Atomvol.
Gold	19,263	196,2	10,181
Thallium	11,86	203,6	17,167
Quecksilber flüssig	13,598	200,0	14,708
Quecksilber fest	14,39	—	—

Danach steht nicht allein das Atomgewicht des Quecksilbers in der Mitte zwischen Gold und Thallium, sondern auch das *specifische Gewicht* im flüssigen Zustande ist nahezu das Mittel ihrer Atomvolumina; und sein eigenes Atomvolumen ist beinahe genau gleich dem spec. Gewicht einer aus gleichen Gewichten Gold und Thallium gebildeten Legirung.

J. B. Senderens [2]) hat die Einwirkung einiger Metalloïde auf die Lösungen von *Silber- und Kupfernitrat* eingehender untersucht. Die Einwirkung des *Schwefels* ist schon früher von Filhol und Ihm [3]) untersucht worden. *Selen* wirkt noch leichter auf siedende Silberlösungen ein unter Bildung von seleniger Säure und Selensilber: $4 AgNO_3 + 3 Se + 3 H_2O = 2 Ag_2Se + SeO_3H_2 + 4 NO_3H$. In zugeschmolzenen Röhren ist die Reaction nicht so vollständig, indem sich die selenige Säure mit Silberoxyd zu einem Selenit verbindet, das beim Erkalten in weifsen Nadeln sich abscheidet: $6 AgNO_3 + 3 Se + 3 H_2O = 2 Ag_2Se + Ag_2SeO_3 + 6 HNO_3$. Die Wirkung des *Tellurs*

---

[1]) Chem. News 56, 113. — [2]) Compt. rend. 104, 175. — [3]) JB. f. 1881, 152.

ist bei 100° etwas weniger rasch als die des Selens; sie findet nach der Gleichung statt: $4 AgNO_3 + 3 Te + 3 H_2O = 2 Ag_2Te + TeO_3H_2 + 4 NO_3H$. Auch in zugeschmolzenen Röhren ist die Fällung des Silbers durch das Tellur eine vollständige. Die Reduction der Silberlösung durch Selen und Tellur findet auch bei gewöhnlicher Temperatur vollständig statt, nur langsamer. Schwefel und Selen wirken auf die Lösung des *Kupfernitrats* nicht ein; Tellur reducirt in der Hitze, aber diese Reduction ist begrenzt. Die Annahme, dafs bei der Einwirkung von *Phosphor* und *Arsen* auf *Silbernitrat*lösungen ein Phosphür und Arsenür des Silbers sich bilde, scheint nicht genau zu sein. Nach Seinen Beobachtungen entspricht die Einwirkung des *Arsens* auf *Silbernitrat* der Gleichung: $6 AgNO_3 + 2 As + 3 H_2O = 6 Ag + As_2O_3 + 6 NO_3H$, die des *amorphen Phosphors*: $10 AgNO_3 + 2 P + 8 H_2O = 10 Ag + 2 PO_4H_3 + 10 NO_3H$. Bei der Einwirkung von Arsen und Phosphor auf *Kupfernitrat*lösung erhielt Er ein *Kupferphosphür*, Cu_5P_4 und ein *Kupferarsenür*, Cu_5As_2. Bei der Einwirkung von *Chlor* und *Jod* auf *Silbernitrat* entstand neben Halogensilber Chlor- und Jodsäure. Bei der Einwirkung von *Brom* konnte Er unterbromige Säure nachweisen.

Derselbe[1]) hat auch die *Einwirkung einiger Metalle auf verdünnte Silbernitratlösung* näher untersucht. Wird in eine solche Lösung eine *Bleiplatte* gebracht, so wird nicht für 1 Aeq. gelösten Bleies 1 Aeq. Silber abgeschieden, sondern die Menge des letzteren beträgt nur etwa $^3/_4$ der theoretisch verlangten. Ist alles Silber aus der Lösung verschwunden, so haben sich 2 Aeq. Blei aufgelöst. Gleichzeitig hat sich ein *Dibleinitrosonitrat* gebildet, das sich zum Theil löst und die Flüssigkeit gelb färbt, während ein anderer Theil dem Silberniederschlag beigemengt bleibt. Das Nitrosonitrat wird aber noch weiter zersetzt, und erst wenn die Bleiplatte 3 Aeq. verloren hat, ist die Reaction beendet; es ist dann ein *Tribleinitrit* entstanden. Man könnte diese Reaction in der Weise erklären, dafs man annimmt,

---

[1]) Compt. rend. 104, 504.

es bilde sich zuerst Bleinitrat, das hierauf durch das überschüssige Blei zersetzt wird. In der That läfst sich nachweisen, dafs am Anfang des Versuchs noch kein Nitrosonitrat auftritt, sowie dafs Blei schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Bleinitratlösungen einwirkt. Diese Reaction ist jedoch eine äufserst langsame und beschränkte, während die Umwandlung des Silbernitrates in Bleinitrosonitrat schon in wenigen Stunden und die Umwandlung in Bleinitrit nach zwei bis drei Tagen vollendet ist. Aufser Blei wirken auch noch andere Metalle gleichzeitig reducirend auf die Salpetersäure ein. Mit *Zink*, *Eisen*, *Cadmium*, *Zinn*, *Antimon*, *Aluminium* zeigen sich ganz analoge Erscheinungen. Mit Zink z. B. findet eine Entwickelung von Stickoxyd, gemischt mit etwas Stickstoff statt; nach Beendigung der Reaction hat dann die Zinkstange 4 Aeq. verloren und in der Flüssigkeit befinden sich nur noch Spuren von Zink. Der Niederschlag enthält aufser Silber noch Zinkoxydhydrat mit einer kleinen Menge basischen Zinknitrats. Unter den gleichen Umständen verliert das Aluminium 2 Aeq. und die Bildung von Thonerdehydrat ist von einer Entwickelung von Untersalpetersäure begleitet. Da nun Zink auf Zinknitratlösungen nicht einwirkt, Aluminium von Salpetersäure in der Kälte nicht angegriffen wird, so mufs man daraus schliefsen, dafs die Zersetzung der verbundenen Salpetersäure und die Fällung des Silbers in gegenseitiger Beziehung stehen, und dafs die Fällung des Silbers die Reduction der Säure in dem neuen Salze beeinflufst. Die beim Silbernitrat beobachteten Thatsachen zeigen sich auch bei anderen Nitraten. So verliert Zink 3 Aeq., indem es Kupfer oder Blei aus den verdünnten Lösungen der entsprechenden Nitrate ausscheidet. Diese Beobachtungen stimmen mit älteren, schon von Bergmann und Lavoisier gemachten überein.

V. Meyer[1]) theilte einige Beobachtungen über verschiedene *Metalle* mit. Im Verein mit Alex. Meyer hat Er den Schmelzpunkt des *Magnesiums*, der in den Lehrbüchern unrichtig zu circa 500° angegeben ist, bestimmt. Gleichzeitig mit

---

[1]) Ber. 1887, 497.

kleinen Proben Bromnatrium erhitzt, verflüssigt sich Magnesium noch nicht, woraus folgt, dafs dasselbe erst über 700° schmilzt. Mit wasserfreier Soda im Wasserstoffstrome neben einander erhitzt, beobachtet man, dafs beide annähernd gleich schmelzen, so dafs der Schmelzpunkt des Magnesiums sehr nahe unter 800° liegt. Bezüglich der *Verdampfung des Magnesiums* hat Er in Gemeinschaft mit Mensching viele fruchtlose Versuche unternommen. In einer Stickstoffatmosphäre tritt unter plötzlicher Temperatursteigerung eine *Verbindung des Stickstoffs mit Magnesium* ein. In einer Wasserstoffatmosphäre findet keine Verdampfung und keine Temperatursteigerung statt, das Porcellan zeigt sich aber stark angegriffen. Sie haben schliefslich versucht, das Metall im Platinapparat, dessen Boden mit gebrannter Magnesia bedeckt war, zu verflüchtigen. Da eine Wasserstoffatmosphäre wegen der starken Diffusion nicht angewandt werden konnte, eine Stickstoffatmosphäre auch ausgeschlossen war, und da auch Kohlensäure durch Magnesium reducirt wird, so blieb schliefslich nur noch Kohlenoxyd zur Füllung des Apparates übrig. Bei Weifsglühhitze fand jedoch keine nennenswerthe Verflüchtigung des Magnesiums statt. — *Antimon* verdampft oberhalb 1300° reichlich, jedoch nicht rasch genug, um eine Dampfdichtebestimmung zu ermöglichen. — Bezüglich der Reinigung des *Quecksilbers* durch Destillation haben Er und Daccomo gefunden, dafs nach 12 Destillationen das Quecksilber völlig rein war. — Das *Germanium* verflüchtigt sich nach Seinen und J. Mensching's Versuchen bei circa 1350° in keiner nennenswerthen Weise, wie es auch schon von Nilson und Pettersson[1]) beobachtet worden ist. Porcellan scheint von Germanium nicht angegriffen zu werden, Platin wird dagegen sehr leicht von dem geschmolzenen Metall durchfressen.

Fr. Wehrenfennig[2]) hat die Einwirkung von abwechselnder Hitze und Kälte auf *Metalle* untersucht. *Schmiedeeisen:* Höhere Temperaturen erzeugen eine gröfsere Schwindung als niedere. Rasche Abkühlung und schnelle Steigerung der Temperatur vermehrt die Verkürzung. Die Dauer der Erhitzung sowie die Form

[1]) Privatmittheilung an Meyer. — [2]) Ann. Phys. Beibl. **11**, 22.

des Metalles beeinflussen die Contraction. Rundstäbe schwinden, Platten nehmen zu. — *Stahl* verhält sich im Allgemeinen wie Schmiedeeisen. Ein *Kupferstab* von 1,8 m Länge, 55 mm Dicke dehnt sich bei gleicher Erhitzung und Abkühlung 3,3 mm, ein *Kupferdraht* von 2,5 mm Stärke um 7,5 mm, ein *Eisendraht* von gleichen Dimensionen um 4 mm aus. Stäbe von *Gufseisen* ergeben bei Abkühlung in Wasser oder in der Luft eine Längendehnung von 0,05 Proc.

L. Meyer und R. Wilkens[1]) haben die Oerstedt'sche Methode, *Metallchloride durch Einwirkung von Chlor und Kohle* darzustellen, derart abzuändern gesucht, dafs Sie *Chlorkohlenstoff* anwandten. Das Oxyd wurde entweder unmittelbar oder in einem oder mehreren Porcellanschiffchen in eine Glas- oder Porcellanröhre gebracht, welche in einem Glaser'schen Ofen erhitzt werden konnte. Ein indifferenter trockener Gasstrom trieb zuerst die Luft aus dem Apparate aus, und diente dann, nachdem das Rohr erhitzt war, zur Ueberführung der Dämpfe von Vierfachchlorkohlenstoff. Thonerde wurde auf diese Weise glatt in *Chloraluminium* verwandelt. Um die Zersetzungsproducte des Chlorkohlenstoffs untersuchen zu können, wurde die Umsetzung zunächst in einem Strom trockenen Stickstoffs vorgenommen. Es wurden nachgewiesen Kohlensäure, Kohlenoxyd, Phosgen und Chlor. Als diese Gase über ausgekochtem Wasser aufgefangen und sammt diesem mit Quecksilber geschüttelt wurden, verblieb nach Hinwegnahme des freien Chlors ein deutlicher Geruch nach unterchloriger Säure. Das freie Chlor rührt von der Zersetzung des Vierfachchlorkohlenstoffs her. Statt Stickstoff läfst sich auch trockene Kohlensäure benutzen; wahrscheinlich wird Chlor noch vortheilhafter sein. Zwischen den Oxyden, welche auf diesem Wege in Chloride umzuwandeln versucht wurden, ergab sich ein sehr bemerkenswerther Unterschied; während die *Oxyde von Beryllium*, *Magnesium*, *Aluminium*, *Cerium* leicht in Chloride verwandelt wurden, blieben die *Anhydride der Borsäure*, *Kieselsäure*, *Titansäure*, sowie auch *Zirkonerde* unverändert[2]).

---

[1]) Ber. 1887, 681. — [2]) Vgl. die beiden folgenden Referate.

E. Demarçay[1]) hat versucht, ob das von Schützenberger[2]) zur Darstellung von Pyrosulfurylchlorid verwendete *Kohlenstofftetrachlorid* nicht noch zur Bereitung anderer *wasserfreier Chloride* benutzt werden könnte, und mit Erfolg die Einwirkung desselben auf die *Oxyde des Chroms*, *Aluminiums*, *Titans*, *Niobs*, *Tantals und Zirkons*[3]) constatirt. Dagegen fand bei der *Kieselsäure* keine Einwirkung statt. Damit die Reaction in dem gewünschten Sinne stattfinden kann, mufs sie bei einer Temperatur eintreten, welche unterhalb derjenigen liegt, bei welcher das Tetrachlorid, beziehungsweise das Hexachloräthan zerstört wird, d. h. unterhalb der Rothglühhitze. Bei der *Niobsäure* vollzieht sich die Reaction schon, wenn auch langsam, bei der Temperatur des siedenden Naphtalins, sehr rasch bei 440°; auch *Titansäure* wird sehr leicht bei 440° angegriffen. Es ist sogar bequem, das *Titanchlorid* sich dadurch zu bereiten, dafs man die Dämpfe von Chlorkohlenstoff über kleine Stücke von *Rutil*, welche in einer langen Glasröhre zur dunkeln Rothgluth erhitzt werden, streichen läfst. Die Reaction vollzieht sich in zwei Phasen, zuerst bildet sich gelbes, krystallisirendes *Titanoxychlorid*, welches sich weiterhin in *Titantetrachlorid* umwandelt. Chromoxyd, Thonerde, Tantalsäure werden gleichfalls leicht angegriffen, Zirkonsäure auch, nur etwas langsamer, bei der Temperatur des siedenden Schwefels; bei dunkler Rothgluth geht die Reaction nicht minder leicht vor sich. Kieselsäure reagirt dagegen kaum bei dieser Temperatur.

Auch H. Quantin[4]) hat die Einwirkung des *Chlorkohlenstoffs auf Metalloxyde* näher untersucht. Zu den Oxyden, welche schon von Demarçay[5]) als dieser Einwirkung zugänglich nachgewiesen wurden, sind noch diejenigen des *Kobalts* und *Nickels* hinzuzufügen, welche auf diese Weise mit gröfster Leichtigkeit in Chloride verwandelt werden. Das Gleiche ist der Fall bei der *Wolframsäure* und *Molybdänsäure*. Diese wasserfreien Chloride lassen sich ebenso leicht und mit geringeren Kosten erhalten, wenn man auf die zur Rothgluth erhitzten Oxyde eine Mischung

[1]) Compt. rend. 104, 111. — [2]) JB. f. 1869, 209. — [3]) Siehe die vorhergehende Mittheilung. — [4]) Compt. rend. 104, 223. — [5]) Siehe oben.

von *Chlor und Kohlenoxyd* einwirken läſst. Mit Eisenoxyd und Kobaltoxyd ist der Versuch ein besonders glänzender. Die Röhre, in welcher diese Chlorirung ausgeführt wird, funkelt in ihrer ganzen Länge von leuchtenden, spiegelnden Blättchen. *Kieselsäure* und *Borsäure* widerstehen dagegen dem Gemisch des Chlors und Kohlenoxyds, wie dem Tetrachlorkohlenstoff. Läſst man *Chlorkohlenstoff* auf *Chromoxychlorid* einwirken, so erhält man das violette Chromchlorid, Chlorkohlenoxyd und freies Chlor; auſserdem entsteht auch etwas Kohlensäure. Interessant ist auch die Einwirkung des Chlorkohlenstoffs auf Sauerstoffsalze, z. B. auf das neutrale *Ferriphosphat*. Erhitzt man in einem Schiffchen Ferriphosphat $Fe(PO_4)$, auf eine Temperatur, die noch unterhalb der Zersetzungstemperatur des Kohlenstofftetrachlorids liegt, und läſst darüber die Dämpfe des letzteren streichen, so bilden sich violette Dämpfe von Eisenchlorid, welche von einer Schicht auf 200° erhitzten Chlorkaliums zurückgehalten werden, während *Phosphorpentachlorid* sich in den darauf folgenden kälteren Theilen der Röhre absetzt, oder auch mit den Dämpfen des überschüssigen Chlorkohlenstoffs weiter geführt wird.

H. N. Warren[1]) empfahl zur Darstellung von *wasserfreien Metallchloriden* Petroleum bei möglichst niederer Temperatur mit Chlor oder Salzsäuregas zu sättigen. Das Metalloxyd, dessen Chlorid dargestellt werden soll, z. B. Thonerde, wird in thönernen Retorten zur Rothgluth erhitzt und durch den Tubulus die Dämpfe des gesättigten Petroleums eingeleitet. Es findet eine lebhafte Reaction statt, und *Aluminiumchlorid* destillirt in die Vorlage. Die Reaction kann so lange fortgesetzt werden, als noch Thonerde in der Retorte sich befindet. Wenn die weiſsen Dämpfe des Aluminiumchlorids sich nicht mehr in der Vorlage zeigen, trägt man eine neue Menge von Thonerde in die Retorte ein, worauf dann die Reaction wie vorher weitergeht. Auf diese Weise lassen sich mehrere Pfund von Aluminiumchlorid in kurzer Zeit erhalten. Das etwa anhaftende Oel, kann durch gelindes

[1]) Chem. News 55, 192.

Erhitzen beseitigt werden. — Auch *Naphtalinchlorid* und *Chlorkohlenstoff* können mit Vortheil angewandt werden, doch steht der Anwendung dieser Substanzen der hohe Preis gegenüber. Ebenso lassen sich *Metallbromide* auf die angegebene Weise erhalten, man braucht dann nur das Chlor durch Brom zu ersetzen.

G. F. Becker[1]) hat zum Zwecke der Erklärung mancher Vorkommnisse von *Gold*, von *Zinnober* und andern *Metallsulfiden*, z. B. in dem heifsen Wasser der Steamboat Spring sund Sulphur Bank, die Löslichkeit dieser Substanzen in Schwefel und Alkalien enthaltenden Lösungen näher geprüft. In Gemischen von Natriumsulfid und Natronhydrat löst sich *Schwefelquecksilber* vollständig auf, wenn das Verhältnifs $HgS : 2 Na_2S$ vorhanden ist. In reinen Schwefelnatriumlösungen löst es sich, wie auch in Gemischen von Natriumsulfid und Natriumsulfhydrat. In einer kalten Lösung von Natriumsulfhydrat ist es dagegen unlöslich; beim Erwärmen entwickelt sich jedoch Schwefelwasserstoff und dann geht Schwefelquecksilber in Lösung. Diese Löslichkeit ist bedingt durch die Bildung von *Doppelsalzen*, von denen Er die Existenz von $HgS . Na_2S$, $HgS . 2 Na_2S$, $HgS . 4 Na_2S$ und vielleicht auch $HgS . 3 Na_2 . S$, wahrscheinlich gemacht hat. Da nun die Bildung von Natriumsulfid aus Natriumsulfhydrat und Natriumcarbonat, wenigstens bei höherer Temperatur und vielleicht begünstigt durch die Verwandtschaft des Schwefelquecksilbers zum Natriumsulfid wahrscheinlich ist, so erklärt sich dadurch das Vorkommen von *Quecksilber* in manchen natürlichen *Quellen*. Da ferner beim Verdünnen einer Lösung von Schwefelnatrium sich umgekehrt Natriumsulfhydrat bildet, welches das Quecksilbersulfid nicht löst, so mufs ein Theil des gelösten Quecksilbersulfids zur Abscheidung kommen, wie dies schon von Brunner[2]) nachgewiesen und von Ihm bestätigt worden ist. Die Anwesenheit von Natriumcarbonat verhindert die Lösung von Schwefelquecksilber in Schwefelnatrium nicht, dagegen wird durch Boraxlösungen ein Theil des Quecksilbers gefällt. Diese Fällung ist jedoch keine

---

[1]) Sill. Am. J. [3] 33, 199 bis 210. — [2]) Vergl. Gmelin-Kraut, Handb. 3, 757.

progressive wie bei der Verdünnung, sondern sie erreicht eine bestimmte Grenze, wonach ein weiterer Zusatz von Borax keine Wirkung mehr hervorbringt. *Eisenkies* und *Markasit* verhalten sich ähnlich wie Zinnober, mit dem Unterschiede, dafs Markasit leichter löslich als Pyrit ist. Von *Gold* löst sich 1 Thl. in 843 Thln. Na_2S bei gewöhnlicher Temperatur auf. *Kupfersulfid* löst sich weniger leicht als Pyrit in Schwefelnatrium, dagegen wird es im Gegensatz von Zinnober und Pyrit auch von Natriumsulfhydratlösung aufgenommen. Ebenso verhält sich auch *Schwefelzink.* Ueberträgt man diese experimentellen Resultate auf die natürlichen Verhältnisse, so wird der Absatz von Schwefelquecksilber mit etwas gediegenem Quecksilber theils auf das Vorhandensein der Borate und schwefliger Säure in diesen *Wässern*, theils auf die Verdünnung der Lösungen durch versinkende Tageswässer zurückzuführen sein.

L. Bourgeois [1]) hat zwei neue Verfahren zur Darstellung von *krystallisirten Carbonaten* angegeben, welche sich beide auf die Fällung einer übersättigten Salzlösung mit Ammoniumcarbonat gründen. Man erhitzt zu diesem Zwecke das amorphe Carbonat mit Salmiak- oder Ammoniumnitratlösung in zugeschmolzenen Röhren auf 150 bis 180° und läfst langsam erkalten. Nach vier- bis fünfmal auf einander folgendem Erhitzen ist gewöhnlich vollständige Krystallisation erfolgt. Den *kohlensauren Kalk* erhält man auf diese Weise in Rhomboëdern ohne jegliche Modificationen; Arragonit findet sich nicht vor. Den *kohlensauren Strontian* erhält man in kurzen, rhombischen Prismen, den *kohlensauren Baryt* in langen, dünnen, faserigen Nadeln, die häufig sternförmig gruppirt sind. Das *Bleicarbonat* bildet mehrere Millimeter lange Nadeln, an denen deutlich die Flächen des Weifsbleierzes zu erkennen sind. Es ist immer in wechselnden Verhältnissen mit einem anderen wasserhaltigen Carbonat gemischt, welches in sehr dünnen, perlmutterglänzenden, sechsseitigen Blättchen krystallisirt und wahrscheinlich mit dem *Hydrocerusit* identisch ist. Das *Cadmiumcarbonat*, welches bis jetzt nur amorph be-

[1]) Bull. soc. chim. [2] 47, 81. — [2]) JB. f. 1882, 1533.

kannt ist, erhält man in mit Kalkspath isomorphen Rhomboëdern. Die andere Methode, um die Salzlösungen durch kohlensaures Ammon bei höherer Temperatur zu fällen, bestand in der Einwirkung von *Harnstoff* auf die gegen 140° erhitzten, verdünnten Salzlösungen. Die Reaction ist in einigen Stunden entsprechend der Gleichung: $CO(NH_2)_2 + MCl_2 + 2H_2O = MCO_3 + 2NH_4Cl$ vollendet. Den *kohlensauren Kalk* erhält man auf diese Weise in kleinen Rhomboëdern, welche durch andere Rhomboëderflächen modificirt sind, sie sind ferner von den langen Prismen des Arragonits begleitet. Das *Strontium-*, *Baryum-* und *Cadmiumcarbonat* zeigen dasselbe Aussehen, wie die nach der ersten Methode erhaltenen Krystalle. Das *Magnesiumcarbonat* (Giobertit) bildet primitive Rhomboëder, gemischt mit einer amorphen Substanz. Das *Bleicarbonat* erhält man in schön ausgebildeten, den Quarzpyramiden gleichenden Krystallen neben der oben erwähnten wasserhaltigen Verbindung. Mit den Kupfersalzen erhält man keine Carbonate, sondern ein basisches Salz der ursprünglichen Säure. Mit Cer-, Zink-, Mangan-, Eisen-, Nickel-, Kobalt-, Quecksilber- und Silbersalzen konnte Er noch kein krystallisirbares Product erhalten.

Derselbe [1]) hat nach der Methode von Senarmont [2]) den *Cölestin* und *Anglesit* künstlich dargestellt. Erhitzt man gefälltes *Strontiumsulfat* mit überschüssiger, mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150°, läſst langsam erkalten und wiederholt diese Operation zwei oder dreimal, so erhält man einige Millimeter groſse Krystalle von Cölestin. Um schöne Krystalle von Anglesit zu gewinnen, erhitzt man einen Ueberschuſs von *schwefelsaurem Blei* mit verdünnter Salzsäure auf 150°. Die Röhre ist erfüllt mit den Nadeln und Blättchen von Chlorblei neben anderen kurzen Krystallen. Man wäscht dieselben mit kaltem Wasser, dann mit kochendem Wasser aus, wobei als Rückstand 1,5 mm lange Krystalle des Anglesits zurückbleiben.

Er. Mallard [3]) machte krystallographische Mittheilungen

---

[1]) Compt. rend. 105, 1072. — [2]) JB. f. 1851, 16. — [3]) Compt. rend. 105, 1260.

über verschiedene krystallisirte Substanzen, welche Ebelmen dargestellt, aber noch nicht beschrieben hatte. *Phenacit*, $SiO_2 . 2BeO$, ist schon vor vielen Jahren von Ebelmen künstlich durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure und Beryllerde mit Borax dargestellt worden. Die ausnehmend kleinen Krystalle bestehen aus regulären, sechsseitigen Prismen, wie die des Minerals. *Berylliumchromit.* Während die meisten Verbindungen der Formel $M_2O_3 . MO$ dem regulären System angehören, macht das als *Cymophan* bekannte und von Ebelmen künstlich dargestellte *Aluminat des Berylliums* eine Ausnahme, indem es eine rhombische, pseudohexagonale Form besitzt. Durch Zusammenschmelzen von Chromoxyd mit Beryllerde und Borsäure erhielt Ebelmen das Berylliumchromit, das nach Entfernung der Borsäure ein dunkelgrünes Pulver darstellt, welches unter dem Mikroskop bei starker Vergröfserung aus Krystallen bestehend sich erweist, welche die Form und die Art der Gruppirung des als *Alexandrit* bekannten Cymophans besitzen. Die von Ebelmen dargestellten *Niob-* und *Tantalsäurekrystalle* bestehen aus sehr kleinen, rhombischen Prismen. Das von Demselben bereitete *Berylliumoxyd* erwies sich isomorph mit dem Zinkoxyd. Das von Ihm dargestellte *Aluminiumborat* entsprach der Formel $B_2O_3 . 3Al_2O_3$; es bildet schöne Nadeln mit gut ausgebildeten Flächen von rhombischer Symmetrie. Das natürlich vorkommende, einzig bekannte Aluminiumborat, der *Jeremciewit*, $B_2O_3 . 2Al_2O_3$, krystallisirt pseudohexagonal. Das *Doppelborat von Magnesia und Eisenoxyd*, $3B_2O_3 . 2Fe_2O_3 . 9MgO$, bildet schwarze, vollständig undurchsichtige Prismen, mit stark reflectirenden Flächen von wahrscheinlich rhombischer Symmetrie. Ein Borat von analoger Zusammensetzung, nur dafs Chromoxyd an die Stelle des Eisenoxyds getreten ist, bildet ein dunkelbraunes Pulver, das unter starker Vergröfserung aus kleinen, wenig durchsichtigen, rhombischen Prismen bestehend, sich erweist. Die von Ebelmen durch Zusammenschmelzen der Borsäure mit dem betreffenden Metalloxyd erhaltenen normalen, *dreibasischen Borate des Magnesiums, Kobalts und Mangans*, $B_2O_3 . 3MO$, sind sämmtlich rhombisch und vollständig isomorph mit einander. Die Axenverhältnisse sind bei $B_2O_3 . 3MgO$

0,6412 : 1 : 0,5494, bei $B_2O_3.3CoO$ 0,6461 : 1 : ?, bei $B_2O_3.3MnO$ 0,6511 : 1 : 0,5351. Die doppelt so viel Borsäure enthaltenden *sesquibasischen Borate des Magnesiums*, *Mangans* und des *Zinks* sind unter sich isomorph und triklin. Ebelmen hatte auch isomorphe Mischungen der drei basischen Borate unter sich und der sesquibasischen Borate unter sich dargestellt, welche nach Seinen Untersuchungen den gewöhnlichen Gesetzen des Isomorphismus entsprechen. Auch das *sesquibasische Borat des Calciums* und Mischungen zu gleichen Aequivalenten *Kalk* und *Magnesia*, oder *Kalk* und *Mangan* wurden von Ebelmen dargestellt. Die erhaltenen krystallinischen Massen sind jedoch derartig verwirrt, dafs von einer näheren Untersuchung Abstand genommen werden mufste.

Metalloide.

E. H. Keiser[1]) hat den Palladiumwasserstoff, aus welchem bekanntlich durch Erhitzen der Wasserstoff in langsamem regelmäfsigem Strome abgeschieden wird, benutzt, um sich gewogene Mengen von *reinem Wasserstoff* zu verschaffen, sowie durch Verbrennen desselben mit Kupferoxyd und Wägen des gebildeten Wassers das Atomgewicht des *Sauerstoffs* festzustellen. Unter Anwendung aller Vorsichtsmafsregeln und der nothwendigen Correctionen für in der Luft vorgenommene Wägungen erhielt Er aus 1,5935 Wasserstoff 14,2397 Wasser, woraus sich das Atomgewicht des Sauerstoffs zu 15,872 berechnet.

A. Scott[2]) hat die *Zusammensetzung des Wassers nach dem Volumen* unter Anwendung aller denkbaren Vorsichtsmafsregeln (Bereitung möglichst reiner Gase, Anwendung gröfserer Volumina, Messen der beiden Gase in einem und demselben Gefäfs, Analyse des Rückstandes nach der Explosion und Bestimmung der Verunreinigungen bei jedem Versuch) aufs Neue bestimmt und als

[1]) Ber. 1887, 2323. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 42, 396; Chem. News 56, 173.

mittleren Werth das Verhältniſs 1,994 H : 1 O gefunden. Unter Annahme dieses Verhältnisses und der auf Wasserstoff bezogenen Dichte des Sauerstoffs zu 15,9627 ergiebt sich als Atomgewicht des Sauerstoffs die Zahl 16,01.

W. A. Shenstone und J. Tudor Cundall[1]) haben mit groſser Sorgfalt ganz reinen Sauerstoff bereitet, um die Ueberführbarkeit desselben in *Ozon* und die Wirkung des letzteren auf Quecksilber näher zu untersuchen, und sind durch Ihre Versuche zu folgenden Schlüssen gelangt. Reiner und trockener Sauerstoff wird durch die stille, elektrische Entladung theilweise in Ozon verwandelt. Werden Ozonisatoren von Siemens gebraucht, so scheint das Verhältniſs des in Ozon verwandelten Sauerstoffs bei reinem und trockenem Sauerstoff gröſser zu sein, als bei weniger reinem Sauerstoff unter sonst gleichen Umständen. Trockenes Ozon wird in Berührung mit Quecksilber nach einigen Stunden vollständig zerstört, ohne nachweisbare Oxydation des Quecksilbers; dasselbe geschieht auch in einer mehr oder weniger groſsen Ausdehnung, wenn Quecksilber und unvollkommen getrocknetes Ozon in Berührung kommen. Der hohe Betrag an Ozon, den Sie erhielten, ist möglicherweise auch von der Beschaffenheit des Apparates und der Oberflächen, zwischen welchen die Entladung stattfindet, abhängig.

G. Lunge und R. Schoch[2]) haben wie Dreyfus[3]) die Einwirkung des *Ammoniaks* auf den *Chlorkalk* näher untersucht, sind aber dabei zu einem ganz anderen Resultat gelangt, daſs nämlich nicht die Hälfte des nutzbaren Kalks, wie Dreyfus gefunden haben will, sondern immer viel mehr abgeschieden wird. Auch die von Dreyfus in Seinen Gleichungen angenommene Entwickelung von Sauerstoff konnten Sie nicht constatiren, sondern das entwickelte Gas bestand, wie allgemein bekannt ist, aus reinem Stickstoff. Ebenso erwies sich die von Dreyfus für den Vorgang beim Schmelzen des Chlorkalks aufgestellte Gleichung nicht den Thatsachen entsprechend, indem auch hier viel mehr als die Hälfte des nutzbaren Kalks als Chlorcalcium mit Alkohol ausgezogen

---

[1]) Chem. Soc. J. 51, 610. — [2]) Ber. 1887, 1474. — [3]) JB. f. 1884, 331.

werden konnte. Darnach halten Sie den Beweis für erbracht, dafs keine einzige der von Dreyfus behaupteten Thatsachen und aufgestellten Reactionsgleichungen mit der Wirklichkeit übereinstimmt, und dafs Sein Einspruch gegen die Formel Ca(OCl)Cl und Seine Vertheidigung der Stahlschmidt'schen Formel Ca(OH, OCl) nicht gerechtfertigt ist. — Sie besprechen ferner die Anwendung des von Kolb[1]) als „Antichlor" vorgeschlagenen Ammoniaks in der Bleicherei, und theilen einige Versuche in dieser Richtung mit. Nach denselben verschwindet die Chlorreaction erst beim Kochen oder bei grofsem Ueberschufs an concentrirtem Ammoniak sofort. Bei verdünnterer Lösung ist jedoch längeres Kochen oder eine mehrtägige Einwirkung in der Kälte erforderlich.

Nach P. F. Frankland und J. Dingwall[2]) findet die unvollständige Zersetzung des *Kaliumchlorats* durch die Hitze nach der Gleichung $8\,KClO_3 = 5\,KClO_4 + 3\,KCl + 2\,O_2$ statt. Beim Erhitzen im Schwefeldampf, wobei eine weitergehende Zersetzung des Kaliumperchlorats ausgeschlossen ist, findet dagegen die von Teed[3]) angegebene Gleichung $10\,KClO_3 = 6\,KClO_4 + 4\,KCl + 3\,O_2$ Platz. Wird das chlorsaure Kali mit der Hälfte seines Gewichts gepulvertem Glas gemischt und dann im Schwefeldampf erhitzt, so tritt eine mit der alten Gleichung $2\,KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2$ übereinstimmende Zersetzung ein. Sie haben ferner auch die von Teed[3]) gemachte Annahme, dafs die Zersetzung des Kaliumperchlorats zuerst in der Weise vor sich geht, dafs wieder Kaliumchlorat gebildet werde, experimentell geprüft, und in der That das Auftreten von erheblichen Mengen Kaliumchlorat constatirt. Ihre Beobachtungen stimmen meistens mit der Gleichung $7\,KClO_4 = 2\,KClO_3 + 5\,KCl + 11\,O_2$ überein. Bezüglich des Verhaltens der Kupferzinkkette gegen *Kaliumperchlorat* haben Sie nachgewiesen, dafs bei fortdauernder Einwirkung eine theilweise, jedoch sehr langsame Reduction des Perchlorats zu Clorid stattfindet.

---

[1]) JB. f. 1867, 192, 837. — [2]) Chem. Soc. J. 51, 274. — [3]) Chem. News 52, 248; 53, 56 (In den JB. f. 1885 resp. f. 1886 nicht übergegangen).

F. L. Teed[1]) bemerkte, dafs die von Frankland und Dingwall[2]) gegebene Gleichung für die Zersetzung des Kaliumchlorats mit den beiden von Ihm[3]) angegebenen Gleichungen $10\,KClO_3 = 6\,KClO_4 + 4\,KCl + 3\,O_2$ und $22\,KClO_3 = 14\,KClO_4 + 8\,KCl + 5\,O_2$ übereinstimmt, wenn man die beiden zusammennimmt und durch 4 dividirt. Sie ist nur eine der vielen Gleichungen, welche zwischen den von Ihm gegebenen beiden Grenzgleichungen möglich sind. Er constatirt ferner, dafs Er das Auftreten von Kaliumchlorat beim Erhitzen von Perchlorat nicht nur durch das gröfsere Sauerstoffverhältnifs gegenüber dem Chlorkalium, sondern auch durch Schwefelsäure nachgewiesen habe, sowie dafs Er ferner beobachtet habe, dafs kein Chlorat auftritt, wenn das Perchlorat mit Mangandioxyd erhitzt wird.

Nach E. J. Mills[4]) besteht für die von Teed, Frankland und Dingwall[2]) bei der Zersetzung von *Kaliumchlorat und -perchlorat* gefundenen Verhältnisse der Zersetzungsproducte folgende einfache Relation. Alle bekannten Beziehungen zwischen diesen Producten lassen sich ausdrücken durch die Gleichung:

$$2\,n\,KClO_3 - (n - 2)\,O_2 = (n + 1)\,KClO_4 + (n - 1)\,KCl.$$

Um nun die Theorie mit dem Experiment zu vergleichen, wählt Er den aus dem Procentgehalt des Chlorkaliums und dem des Sauerstoffs erhaltenen Quotienten als spec. Mafs der Aenderung, indem der Procentgehalt des letzteren aus dem Gewicht des angewandten Kaliumchlorats berechnet wird. Ist diese Quantität r, so verlangt die Gleichung, dafs

$$r \cdot \frac{O_2}{KCl} = \frac{n-1}{n-2} \text{ oder } r \,.\, 0{,}42867 = \frac{n-1}{n-2}.$$

In derselben Weise erhält man für die Zersetzung des *Kaliumperchlorats* die Gleichung $(n + 1)\,KClO_4 - (2\,n - 1)\,O_2 = 2\,KClO_3 + (n - 1)\,KCl$. Eine Vergleichung der Theorie mit dem Experiment kann auf einer ähnlichen Grundlage gemacht werden. Nämlich:

$$r \cdot \frac{O_2}{KCl} = \frac{n-1}{2\,n-1} \text{ oder } r \,.\, 0{,}42867 = \frac{n-1}{2\,n-1}.$$

[1]) Chem. Soc. J. 51, 283. — [2]) Siehe S. 388. — [3]) Chem. News 52, 248 (1885); 53, 56 (1886). — [4]) Phil. Mag. [5] 23, 375.

Wird $r = 1$, so giebt im Fall des Chlorats die Gleichung für n den Werth 0,24970, im Fall des Perchlorats für n den Werth 4,0048, d. i. den reciproken des vorhergehenden. Es scheint daher, dafs unter den angegebenen Verhältnissen die Reaction, wobei das Perchlorat zersetzt wird, genau die umgekehrte von der Chloratreaction ist.

Auch J. Bottomley [1]) hat die möglichen Gleichungen, durch welche die Zersetzung des *Kaliumchlorats* durch die Hitze ausgedrückt werden kann, entwickelt.

R. W. Emerson Macivor [2]) hat wie früher [3]) vergebens versucht, die *Ueberbromsäure* [4]) darzustellen. Brom ist ohne Einwirkung auf Ueberchlorsäure oder deren Anhydrid, sowie auf Silberperchlorat, selbst wenn diese Körper in geschlossenen Röhren erhitzt werden.

Nach Lothar Meyer [5]) läfst sich die Bildung von phosphoriger Säure und damit zusammenhängend das lästige Auftreten von Phosphorwasserstoff bei der *Darstellung der Jodwasserstoffsäure* vermeiden, wenn man dafür sorgt, dafs im Gegensatz zu den bisherigen Vorschriften das Jod stets überschüssig bleibt. Das richtige Verfahren besteht daher in Folgendem. 100 Thle. Jod werden in eine aufwärts gerichtete, tubulirte Retorte gebracht und mit etwa 10 Thln. Wasser befeuchtet. 5 Thle. amorphen Phosphors werden dann mit 10 Thln. Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und in einen Tropftrichter gebracht, welcher statt durch einen Hahn durch einen langen, in sein unteres Ende eingeschliffenen Glasstab verschlossen ist. Nachdem der Tropftrichter in den Tubulus der Retorte eingesetzt ist, und letztere, mit der eine angemessene Menge Wasser enthaltenden Vorlage verbunden ist, läfst man durch vorsichtiges Emporziehen des Glasstabes einen Tropfen des phosphorenthaltenden Wassers auf das Jod fallen. Es ist dies der einzige Punkt, wo Vorsicht anzuwenden ist. Läfst man sich durch die zunächst nur schwach eintretende Reaction verführen, gleich mehr Phosphor zum Jod

[1]) Chem. News 56, 277 Ausz. — [2]) Chem. News 55, 203. — [3]) JB. f. 1876, 187. — [4]) Vgl. Kämmerer, JB. f. 1868, 154 und Muir, JB. f. 1874, 210 und 1876, 187. — [5]) Ber. 1887, 3381.

zu bringen, so erfolgt eine nicht mehr zu mäfsigende, meist sehr heftige Reaction. Setzt man aber den Phosphor zuerst sehr langsam zu, und wartet jedesmal die Verlangsamung der Reaction ab, so ist keine Gefahr vorhanden und sehr bald kann man gröfsere Mengen von Phosphor einfliefsen lassen, so dafs spätestens in einer Viertelstunde bei 100 g Jod die Mischung vollzogen ist. Das vom Jodwasserstoff mitgerissene Jod setzt sich fast gänzlich im Halse der Retorte ab. Um es möglichst vollständig zurückzuhalten, ist es zweckmäfsig, die Retorte mit der Vorlage durch eine schräg aufwärts gerichtete lange, gerade, nicht zu enge Glasröhre zu verbinden und das Gas durch wenig in einer *U*-Röhre befindliches Wasser zu waschen. Als Vorlage dienen am besten zwei durch einen Heber verbundene Woulff'sche Flaschen, in deren erstere das Zuleitungsrohr dicht unter dem Korke endet. Wenn die Entwickelung nachläfst, wird gelinde erwärmt, wodurch auch etwas Wasser sich verflüchtigt, welches das an den Wänden haftende Jod wieder zurückspült. Sollte die Jodfarbe nicht verschwinden, so kann man noch sehr wenig Phosphor mit einigen Tropfen Wasser einführen.

C. W. Kimmins[1]) hat die *Perjodate des Natriums*, *Kaliums* und *Silbers* dargestellt und näher untersucht. Läfst man Chlor durch eine kochende Lösung von gleichem Gewicht Natriumjodat und Natronhydrat hindurchtreten, so bildet sich nach Langlois[2]) ein *Natriumperjodat* von der Zusammensetzung $Na_2H_3JO_6$, nach Ihm entsteht jedoch hierbei neben diesem Salz noch ein anderes Salz: $Na_3H_2JO_6$, welches sich als unlöslich in der Dinatriumjodatlösung als weifser, körniger Niederschlag abscheidet. *Kaliumperjodate.* Das Monokaliumsalz, KJO_4, erhält man auf ähnliche Weise wie das Natriumsalz, nur mufs man die Lösung von Kalihydrat und Kaliumjodat vorher noch stark concentriren, ehe man Chlor hindurchgehen läfst. Das Salz mufs häufig umkrystallisirt werden. $K_3HJ_2O_9$ erhielt Er, wenn eine sehr geringe Menge Salpetersäure zu der Mutterlauge des obigen Salzes oder zu dessen Waschwässern hinzugesetzt wurde, als weifsen krystallini-

[1]) Chem. Soc. J. 51, 356. — [2]) JB. f. 1852, 345.

ist schon von Rammelsberg und Marignac[1]) beschrieben. Die letztere, $MgSO_4 . 3H_2O$[2]), bildet sich leicht beim Abdampfen im Oelbad bei höherer Temperatur, in kleinen sehr harten Krystallen. Das *wasserfreie Salz* $MgSO_3$ erhielt Er beim Erhitzen des sechsfach gewässerten, im trockenen Wasserstoffstrom auf 170°. Die *Bildungswärme* berechnet sich aus der Lösungswärme zu

$$Mg + S\ (\text{fest}) + O_3 = MgSO_3 \ldots\ldots + 222{,}92\ \text{cal.}$$
$$MgSO_3 + 3H_2O\ (\text{fest}) = MgSO_3 . 3H_2O + 11{,}40\ \text{"}$$
$$MgSO_3 + 6H_2O\ (\text{fest}) = MgSO_3 . 6H_2O + 13{,}88\ \text{"}$$

Ammoniumsulfit, $(NH_4)_2SO_3 . H_2O$, erhielt Er im trockenen Zustande unoxydirt, indem Er sich des Kaolins nach der von Recoura[3]) bei den Chromchlorüren angewandten Methode bediente. Das Ammoniumsulfit besitzt die sonderbare Eigenschaft, dafs es sich viel rascher im trockenen als im feuchten Zustand oxydirt, eine Eigenschaft, welche es fast unmöglich macht, dasfelbe nach den gewöhnlichen Methoden rein und trocken zu erhalten. Die *Lösungswärme* fand Er zu — 4,34 cal. gegen 13°; de Forcrand[4]) fand — 5,36 cal. für Krystalle von der Zusammensetzung $(NH_4)_2SO_3 . H_2O . {}^1/_3 H_2O$. *Ammonium-Magnesiumsulfit*, $(NH_4)_2SO_3 . 3MgSO_3 . 18H_2O$, erhält man beim Neutralisiren einer Lösung von Magnesiumsulfit in überschüssiger schwefliger Säure mit Ammoniak. Es entsteht ein Niederschlag, den man durch erneutes Einleiten von schwefliger Säure in Lösung bringt; man dampft dann auf dem Wasserbad im Vacuum bis zur Bildung eines weifsen Niederschlages, der aus einem Gemenge von Ammonium- und Magnesiumsulfit besteht, ein, filtrirt und läfst krystallisiren. Man kann dieses Salz auch mit 6 Mol. Wasser krystallisirt erhalten, wenn man es im Stickstoffstrom bei 115 bis 120° erhitzt. Ueber 125° zersetzt es sich und ist daher nicht wasserfrei zu erhalten. Die *Bildungswärme* für $3MgSO_3 + (NH_4)_2SO_3 + 18H_2O = 3MgSO_3 . (NH_4)_2SO_3 . 18H_2O$ berechnet sich zu + 39,48 cal.

---

[1]) Gmelin-Kraut, Handb. 2, I, 453. — [2]) Vgl. Muspratt, Ann. Chem. 50, 275. — [3]) Dieser JB. weiter unten. — [4]) JB. f. 1885, 204.

W. Meysztowicz[1]) hat vergeblich gesucht, *Salze der pyroschwefligen Säure* mit einem mehrwerthigen Metall darzustellen. Das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz liefsen sich erhalten und zeigten die schon von früheren Autoren angegebenen Eigenschaften. Als aber concentrirte Lösungen derselben mit Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlorbaryum etc. zusammengebracht wurden, entwickelte sich alsbald der Geruch nach schwefliger Säure, und es bildeten sich gewöhnliche Sulfite. Ebenso wenig gelangte Er zu Pyrosulfiten durch Anwendung der beim Kali und Natron befolgten Methode. Diese Unmöglichkeit, Salze der pyro- oder *dischwefligen Säure* zu gewinnen, in denen mehrwerthige Metalle enthalten sind, erinnert an die gleichen Verhältnisse der *Dichromsäure* und führt zu der Vermuthung, dafs die beiden Wasserstoffatome in diesen Säuren keine derartige Stellung haben, dafs sie gleichzeitig durch ein zweiwerthiges Atom ersetzt werden können.

Nach R. Weber[2]) verbinden sich *Schwefelsäure-* und *Phosphorsäureanhydrid* zu einem sehr leicht zersetzbaren krystallinischen Körper. Zur Darstellung dieser Verbindung schliefst man möglichst reines Schwefelsäureanhydrid[3]) vermengt mit Phosphorsäureanhydrid in eine knieförmige Glasröhre ein und erhitzt dieselbe in kochendem Wasser. Wenn die Röhre diese Temperatur angenommen, die Verbindung sich gebildet hat, so wird durch vorsichtiges Neigen die Flüssigkeit in den leeren Schenkel übergegossen, wobei ein fester Rückstand hinterbleibt. Nach dem langsamen Erkalten krystallisirt die gebildete Verbindung aus dem flüssigen Schwefelsäureanhydrid in zarten Blättchen aus, die durch Abgiefsen des überschüssigen Schwefelsäureanhydrids und vorsichtiges Erwärmen auf 25 bis 30° nahezu rein erhalten werden. Die Verbindung ist in Schwefelsäureanhydrid, und zwar in der Wärme mehr als in der Kälte, löslich, sowie sehr leicht zersetzlich. Die zarten durchsichtigen Krystallblättchen werden schon bei 30° unter Verlust von Schwefelsäureanhydrid trübe, und beim Siedepunkt des Anhydrids geht dieses bis auf einen geringen Antheil

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 73. — [2]) Ber. 1887, 86. — [3]) JB. f. 1876, 174.

fort. Die Zusammensetzung der Verbindung entsprach der Formel $P_2O_5 . 3SO_3$. — Eine stabilere Verbindung geht das *Jodsäureanhydrid mit Schwefelsäureanhydrid* ein, deren Darstellung analog der für Phosphorsäureanhydrid angegebenen ist. In den einen Schenkel des Knierohres bringt man die sorgfältig getrocknete Jodsäure und überschüssiges Schwefelsäureanhydrid, bewirkt durch Eintauchen in kochendes Wasser die Vereinigung der beiden und trennt durch vorsichtiges Erwärmen das ungebundene Schwefelsäureanhydrid, das man im zweiten Schenkel auffängt. Die Verbindung bildet glänzende, gelbe Blättchen, welche noch eine Temperatur von circa 60° vertragen, und erst bei stärkerem Erhitzen Schwefelsäureanhydrid abgeben. Die Zusammensetzung ist $J_2O_5 . 3SO_3$.

J. B. Cohen[1]) hat einige *Doppelsalze der Thioschwefelsäure* näher untersucht. Wasserhaltiges *Kalium-Cuprothiosulfat.* Rammelsberg[2]) fand, dafs, wenn Kupfersulfat zu einer Lösung von Kaliumthiosulfat hinzugefügt, und die grüne Lösung stehen gelassen wird, schwefelgelbe Krystalle der Formel $K_2S_2O_3 . Cu_2S_2O_3 . 2H_2O$ sich absetzen, welche sich leicht beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung von Schwefelkupfer zersetzen. Fährt man jedoch mit dem Zusatz von Kaliumthiosulfat fort, bis die grüne Farbe verschwindet und einer hellgelben Färbung Platz macht, so kann die resultirende Lösung lange Zeit gekocht werden, ohne dafs erhebliche Zersetzung eintritt. Beim Stehen dieser Lösung setzt sich eine kleine Menge glänzender orangegelber Krystalle, aus Gruppen sechsseitiger Prismen bestehend, ab, welche der Zusammensetzung $Cu_2S_2O_3 . 2K_2S_2O_3 . 3H_2O$, entsprechen. Die Substanz kann nicht aus Wasser umkrystallisirt werden, da sie in kaltem Wasser kaum löslich, von heifsem Wasser aber etwas zersetzt wird. Salzsäure zersetzt sie unter Entwickelung von Schwefeldioxyd und Bildung von Schwefelkupfer. Kalilauge fällt Kupferoxydul, und, in Berührung mit Ammoniak der Luft ausgesetzt, erhält man eine blaue Lösung. Wird 1 Thl. krystallisirter Kupfervitriol zu etwas weniger als 4 Thln. Kaliumthiosulfat

---

[1]) Chem. Soc. J. 51, 38. — [2]) Ann. Phys. [1] 59, 321.

in heifser, wässeriger Lösung hinzugesetzt, so bleibt die Flüssigkeit farblos und beim Erkalten setzen sich farblose, seidenartige Nadeln ab, die zwar unlöslich in überschüssigem Kaliumthiosulfat, aber leicht löslich in Wasser sind, und daher schwer und nur unter grofsem Verlust von der Mutterlauge zu befreien sind. Die Nadeln bestehen aus einem wasserfreien *Doppelsalz* von der Zusammensetzung $Cu_2S_2O_3 . 2 K_2S_2O_3$. In Wasser gelöst und mit Alkohol versetzt, scheidet sich das oben erwähnte, wasserhaltige gelbe Salz in kleinen hexagonalen Tafeln aus. *Baryum-Cuprothiosulfat* scheidet sich auf Zusatz von Chlorbaryum zu der Lösung des gelben oder farblosen Salzes als weifser, käsiger Niederschlag aus, der sich leicht in kochendem Wasser löst. Die Analysen stimmten jedoch auf keine einfache Formel. *Kalium-Silberthiosulfat* [1]), $Ag_2S_2O_3 . 2 K_2S_2O_3$. Werden 2 Thle. Kaliumthiosulfat zu 1 Thl. gelösten Silbernitrats gebracht und die Lösung gekocht, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelsilber, wobei schweflige Säure entweicht. Hält man jedoch die Lösung während des Kochens schwach alkalisch durch Kaliumcarbonat, so wird der schwarze Niederschlag sehr vermindert und das Filtrat setzt beim Stehen lange, farblose, durchsichtige Prismen des obigen Doppelsalzes ab.

A. Michaelis und B. Landmann [2]) haben Ihre [3]) Untersuchungen über die Constitution der *selenigen Säure* ausführlicher mitgetheilt.

Ch. Fabre [4]) machte Mittheilung über *Selensäurealaune*. Er hat Verbindungen der *selensauren Thonerde* mit den *Seleniaten* des *Kaliums*, *Natriums*, *Cäsiums*, *Rubidiums*, *Thalliums*, *Ammoniums*, *Aethylamins*, *Diäthylamins*, *Triäthylamins*, *Methylamins*, *Dimethylamins*, *Trimethylamins*, *Propylamins* dargestellt. Alle diese Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel $Al_2(SeO_4)_3 . M_2SeO_4 . 24 H_2O$; sie krystallisiren im regulären System in Form farbloser Octaëder. Die *Selensäurealaune des Cäsiums* und des *Rubidiums* sind viel löslicher in

---

[1]) Vgl. Herschel, Gmelin-Kraut, Handb. 3, 958. — [2]) Ann. Chem. 241, 150. — [3]) JB. f. 1880, 261. — [4]) Compt. rend. 105, 114.

Wasser als die entsprechenden Schwefelsäurealaune. Die Alaune der organischen Basen haben die gröfste Aehnlichkeit mit dem Ammoniumalaun. *Chromselensäurealaune.* Die violette Lösung des Chromseleniats giebt mit den oben genannten Seleniaten gleichfalls gut krystallisirende Alaune des regulären Systems. Dieselben sind im durchgehenden Licht rothviolett und geben in kaltem Wasser violette Lösungen, welche bei 55 bis 60° grün werden. Das Abdampfen mufs daher bei gewöhnlicher Temperatur geschehen, wenn man die ursprünglichen Krystalle wieder erhalten will. Der *Selensäure-Chrom-Thalliumalaun* ist im durchgehenden Licht dunkelviolett, im reflectirten fast schwarz.

Boulzoureano[1]) beschrieb einige krystallisirte *Metallselenite.* Zu ihrer Darstellung erhitzte Er entweder die durch Fällen eines Metallsalzes mit einer Lösung von selenigsaurem Natrium erhaltenen amorphen Niederschläge mit einer sehr verdünnten Lösung von seleniger Säure in zugeschmolzenen Röhren auf 200°, oder Er digerirte das Metallcarbonat mit einer Selenigsäurelösung in der Kälte und erhitzte die erhaltene Lösung, nachdem Er sie mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt hatte, in zugeschmolzenen Röhren auf 200°. Auf diese Weise erhielt Er in gut krystallisirter Form die Selenite des Kobalts, Nickels, Mangans und Cadmiums. Das *Kobaltselenit* erscheint unter dem Mikroskop in durchsichtigen, prismatischen Krystallen von schöner, violetter Farbe. Das *Nickelselenit* ist ein grüner Niederschlag, aus prismatischen, kurzen, strahlenförmig gruppirten Kryställchen bestehend. Das *Manganselenit* bildet hellrothe, prismatische Krystalle, welche zu Gruppen von drei und vier Individuen um einen Mittelpunkt vereinigt sind. Wenn die Temperatur bei ihrer Bildung 230° überschreitet, so erhält man ein Haufwerk feiner Nadeln von brauner Farbe. Das *Cadmiumselenit* bildet unterhalb 200° lange, farblose, durchsichtige Prismen, oberhalb 200° gelbe, kurze, dicke Krystalle. Beim Behandeln von Zinkcarbonat mit wässeriger, seleniger Säure erhält man neben einer Lösung auch noch Krystalle des *Zinkselenits*, die

---

[1]) Bull. Soc. chim. [2] 48, 209.

schon bei einer schwachen Vergröfserung unter der Form dicker, durchsichtiger, gut ausgebildeter Prismen erscheinen. Läfst man die nach obiger Methode in der Kälte gewonnene Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder im Vacuum verdunsten, so erhält man Krystalle beim *Kobalt-* und *Mangansalz*. Das erstere bildet schöne, dunkelviolette, $1^1/_2$ mm grofse Krystalle, das letztere krystallinische Krusten von der bekannten Farbe der Mangansalze. Das *Kupferselenit* läfst sich nur unter bestimmten Umständen krystallisirt erhalten. Setzt man zu einer heifsen Lösung von seleniger Säure Kupfercarbonat, so bildet sich zunächst ein blauer Niederschlag des neutralen Selenits, aber wenn man mit Erhitzen fortfährt, wird der Niederschlag grün. Unter dem Mikroskop sieht man hübsche, hellgrüne, wohlausgebildete, prismatische Krystalle. Die Mutterlauge ist grünblau gefärbt und beim Erkalten setzt sie grofse, grüne Krystalle ab. Erhitzt man das neutrale Selenit mit etwas Kupfercarbonat und Wasser in zugeschmolzenen Röhren, so erhält man ein gelbgrünes Selenit in hübschen, prismatischen Krystallen.

D. Klein[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über die Krystallform des *Tellurigsäureanhydrids* und dessen Verbindungen mit Säuren ausführlich mitgetheilt.

A. Michaelis[3]) hat im Anschlufs an Seine[4]) Bestimmungen der Dampfdichte des Tellurtetrachlorids noch weitere, nicht bekannte Eigenschaften der Tellurchloride mitgetheilt. *Tellurdichlorid*, $TeCl_2$, wird am besten dargestellt, wenn man eine abgewogene Menge Tellur im Chlorstrom in Tetrachlorid verwandelt, eine der angewandten gleiche Menge von Tellur hinzufügt, noch einige Zeit lang am Rückflufskühler erhitzt und destillirt. Das Tellurdichlorid ist ein schwarzer, nicht deutlich krystallinischer Körper, der an der Luft sehr leicht feucht wird und sich mit Wasser, schneller mit Alkalien unter Bildung von telluriger Säure und Tellur zersetzt; es schmilzt bei etwa 175° und siedet constant und unzersetzt bei 324°. Die Dampfdichte 6,9 ent-

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 10, 108 bis 123. — [2]) JB. f. 1885, 405. — [3]) Ber. 1887, 2488. — [4]) Dieser Bericht S. 68 f.

spricht der Formel $TeCl_2$. Der Dampf besitzt eine ziemlich intensive, schmutzig rothe Farbe, und zeigt, wie schon Gernez[1]) beobachtete, ein charakteristisches Absorptionsspectrum. Dieses beginnt im Roth und zeigt zahlreiche Linien im Orange wie namentlich im Grün. Beim Erhitzen im offenen Röhrchen nimmt der Dampf eine immer hellere Farbe an, wird zuletzt rein gelb und zeigt dann kein Absorptionsspectrum mehr. Es rührt dies davon her, daſs das Dichlorid beim Erhitzen im Sauerstoffstrom in Tellurtetrachlorid und -dioxyd übergeht, die sich nach längerem Erhitzen in *Telluroxychlorid* umzusetzen scheinen. Das Tellurtetrachlorid läſst sich zum Theil von dem Tellurdioxyd abdestilliren. Dieses letztere scheidet sich zuerst fest ab und löst sich nur ganz allmählich in dem geschmolzenen Tetrachlorid auf. Bei nachfolgender Destillation geht zuerst etwas Tetrachlorid, dann über 440° eine farblose, chlorhaltige, krystallinische Masse über, die an der Luft zerflieſst und das *Oxychlorid*, $TeOCl_2$, zu sein scheint, während im Kölbchen etwas Tellurdioxyd zurückbleibt. Das *Tellurtetrachlorid*, $TeCl_4$, bildet eine farblose oder schwach gelb gefärbte krystallinische Masse, die bei 214° schmilzt und bei 380° siedet. Der Dampf desselben ist rein gelb und zeigt keine Spur von Absorption, woraus sich ebenfalls die Beständigkeit des Moleküls ergiebt. Diese beiden, im Dampfzustand beständigen Chloride des Tellurs sind ein prägnantes Beispiel von der *wechselnden Valenz* eines Elementes.

H. N. Warren[2]) hat durch Erhitzen von trockenem Chlorammonium mit einer feingepulverten Legirung von Zink und Eisen (mit 12 Proc. Eisen) in einer doppelt gebogenen Schenkelröhre, welche in der einen Biegung Quecksilber enthielt, *Ammoniumamalgam* erhalten. Als die Röhre unter Wasser geöffnet, wurde das Quecksilber durch den Druck des durch secundäre Processe entstandenen Wasserstoffs mit groſser Heftigkeit herausgeschleudert, und sowie es mit dem Wasser in Berührung kam, quoll es zu dem mehrfachen Volumen auf und glich in jeder Beziehung dem wohlbekannten Ammoniumamalgam. Da

[1]) JB. 1872, 140. — [2]) Chem. News 55, 38.

eine ähnliche Bildung dieses Amalgams nicht beobachtet werden konnte, wenn der Salmiak durch Kalk unter gleichen Umständen zersetzt wurde, so nimmt Er an, dafs die Zinklegirung in der ersten Phase der Reaction *Ammonium* freimacht. Dasselbe zersetzt sich unter gewöhnlichem Druck in Wasserstoff und Ammoniak. In dem Mafse aber als sich der Druck vermehrt, erhält es eine gröfsere Beständigkeit und kann sich schliefslich als solches mit dem Quecksilber amalgamiren.

Nach E. Divers und Tamemasa Haga[1]) wird beim Behandeln von in Wasser suspendirtem *Silbernitrit* mit *Schwefelwasserstoff* neben Schwefel, Stickoxyd, reichlichem Ammoniak und Schwefelsilber auch noch eine beträchtliche Menge von *Hydroxylamin* gebildet. Auch *Mercuronitrit* giebt dieselben Producte. Da aber dieses Salz in harten Krystallen erhalten wird, die aufserordentlich wenig löslich in Wasser sind, so ist es schwer, dieselben durch lösliche Chloride oder Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen. Demgemäfs widersteht es auch der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff für lange Zeit, und wenn das, was für Schwefelquecksilber gehalten wird, mit Wasser gekocht wird, so tritt der Geruch nach salpetriger Säure auf und Quecksilber geht in Lösung, ein Beweis, dafs Zersetzung von rückständigem Mercuronitrit eingetreten ist. Auf die Reaction zwischen Mercuronitrit und Schwefelwasserstoff ist wohl auch die Bildung von Hydroxylamin zurückzuführen, die man beim Behandeln von *Quecksilbernitrat* mit Stickoxyd oder einem alkalischen Nitrit und hernach mit Schwefelwasserstoff beobachtet. Doch kann hier möglicherweise das Hydroxylamin auch schon vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff vorhanden gewesen sein. Läfst man metallisches *Kupfer* mit Silber*nitrit* und Wasser in Berührung, so erhält man eine blaugrüne Lösung, aus der durch Schwefelwasserstoff eine kleine Menge Hydroxylamin erhalten werden kann. Eine viel reichlichere Ausbeute an demselben erhält man durch Behandlung der grünen Mischung der Lösungen von Kupfersulfat und Kaliumnitrit. Als ein Mittel zur Dar-

[1]) Chem. Soc. J. 51, 48.

stellung von Hydroxylamin hat jedoch diese Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Metallnitrite anscheinend keinen Werth.

F. Raschig[1]) hat zur Aufklärung der Widersprüche, welche zwischen den Angaben von Bineau[2]) und Millon[3]) über die *Verbindung des Jods mit Ammoniak* bestehen, in einem Kölbchen Jod mit Ammoniakgas zusammengebracht. Das Jod verflüssigte sich nach wenigen Augenblicken und erwärmte sich so stark, dafs abgekühlt werden mufste. Nach $^1/_2$ stündigem Einleiten war Gewichtsconstanz erreicht. Die Zunahme betrug für 12,7 g 2,45, was in Bestätigung der Angabe von Bineau einer Verbindung der Formel $3\,NH_3 . 2\,J$ entspricht. Der gefundene Werth gilt jedoch nur für die Temperatur 20°; leitet man in auf 80° erwärmtes Jod Ammoniak ein, so wird nur so viel aufgenommen, dafs die entstehende Verbindung etwa die Zusammensetzung NH_3J besitzt. Bei 0° entsteht der Körper $(NH_3)_2J$, bei — 10° $(NH_3)_5J_2$. Höher konnte der Ammoniakgehalt nicht gesteigert werden. Bringt man die stahlblaue Flüssigkeit aus der Kältemischung, so entwickelt sich Ammoniak unter Brausen und beim Erwärmen geht schliefslich alles Ammoniak fort, dann verflüchtigt sich auch das Jod und es bleibt eine relativ kleine Menge Jodammonium zurück. Mit Wasser zersetzt sich die Verbindung in Jodstickstoff und Jodammonium; mit Alkohol mischt sie sich dagegen in jedem Verhältnifs, ohne Jodstickstoff abzuscheiden. Auch in Aether ist sie ohne Rückstand löslich. Ob hier eine chemische Verbindung oder nur ein Gemisch vorliegt, ist kaum zu entscheiden.

Nach H. N. Warren[4]) bilden sich, wenn man einen elektrischen Strom von sieben Eisenchloridelementen durch eine concentrirte Lösung von *Fluorammonium* hindurchgehen läfst, an der negativen Elektrode nach kurzer Zeit ölige Tropfen, welche mit der gröfsten Heftigkeit explodiren. Die Verbindung, wahrscheinlich *Fluorstickstoff*, ist aufserordentlich unbeständig und wird schon in Berührung mit Glas, Kieselsäure, sowie organischen

[1]) Ann. Chem. 241, 253. — [2]) Ann. chim. phys. [3] 15, 80. — [3]) Ann. Chem. 62, 84. — [4]) Chem. News 55, 289.

Stoffen sofort zersetzt, so dafs deren Analyse mit beträchtlicher Gefahr verbunden ist. Die Explosion ist noch stärker als beim Chlorstickstoff.

F. Nettlefold[1]) machte auf die *Absorption des Stickoxyds in concentrirter Schwefelsäure* aufmerksam, welche bei reinem Stickoxyd fast Null, bei dem durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Schiefsbaumwolle oder Metallnitrate erhaltenen unreineren Stickoxydgas einen erheblichen Betrag ausmachen kann, und daher bei genaueren *Bestimmungen im Nitrometer* eine Correction erforderlich macht.

A. Richardson[2]) hat die Einwirkung der Hitze auf *Stickstoffperoxyd* (*Untersalpetersäure*) näher untersucht, worüber bis jetzt nur genauere Angaben für Temperaturen unterhalb 180° vorliegen. Wird der eine Schenkel einer gebogenen und mit Untersalpetersäure erfüllten Glasröhre stark erhitzt, während der andere Schenkel in eine Kältemischung taucht, so condensirt sich in dem abgekühlten Schenkel eine dunkelblaue Flüssigkeit, während vor dem Erhitzen die condensirte Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe besafs. Erwärmt man die Röhre mäfsig, so ändert sich die blaue Farbe der Flüssigkeit in grün und wird schliefslich roth; bei erneuter Abkühlung kann wieder die blaue Farbe hergestellt werden. Da die blaue Flüssigkeit bekanntlich aus Stickstofftrioxyd besteht, das durch die Vereinigung des Stickoxyds mit Stickstoffperoxyd gebildet wird, so ist dies ein entscheidender Beweis für das Vorhandensein von Stickoxyd als einem der Dissociationsproducte des Peroxyds. Es scheint daher als ob die Verbindung des Stickoxyds mit dem Peroxyd rascher eintritt, als die des Sauerstoffs mit dem Stickoxyd oder Stickstofftrioxyd, vorausgesetzt, dafs ein Ueberschufs von Stickstoffperoxyd zugegen ist. Wird die Röhre unmittelbar nach dem Erhitzen geöffnet, so läfst sich freier Sauerstoff nachweisen; wird sie jedoch nach starkem Erhitzen einige Zeit hinterdrein geöffnet, so findet vollständige Absorption des Gases durch concentrirte Schwefelsäure statt. Um den Betrag der *Dissociation* des Stick-

[1]) Chem. News 55, 28. — [2]) Chem. Soc. J. 51, 397.

stoffperoxyds in Stickoxyd und Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen genauer kennen zu lernen, wurden eine Reihe von *Dampfdichte*bestimmungen nach Dumas' Methode ausgeführt, wobei die Dämpfe von Chlorbenzol, Anilin, Methylsalicylat, Bromnaphtalin, Triphenylmethan zur Hervorbringung constanter Temperaturen benutzt wurden. Höhere Temperaturen wurden dadurch erreicht, dafs man Schwefeldampf in einem Apparat erzeugte, in welchem der Druck bis auf 1500 mm gesteigert werden konnte. Die höchste Temperatur, die Er auf diese Weise erzielte, war 494,4°. Für noch höhere Temperaturen wurde ein cylindrisches Luftbad benutzt und die Temperatur durch ein Luftthermometer gemessen. Aus den graphisch angegebenen Resultaten ergiebt sich, dafs bei einer Temperatur von 140° die Dampfdichte genau der Formel NO_2 entspricht; dieselbe wird mit zunehmender Temperatur immer kleiner und bei 619,5° entspricht sie der vollkommenen Zersetzung $2NO_2 = 2NO + O_2$. Das Stickstoffperoxyd erleidet daher eine doppelte Dissociation, zuerst Zerfall des Moleküls N_2O_4 in $2NO_2$, an den sich, wenn vollständig erreicht, unmittelbar die weitergehende Zersetzung in Stickoxyd und Sauerstoff anschliefst. Anhangsweise theilte Er noch mit, dafs beim Hindurchschlagen einer Reihe von elektrischen Funken durch *Stickoxyd*, das bei gewöhnlicher Temperatur in einer zugeschmolzenen Glasröhre eingeschlossen ist, ein fester, weifser Beschlag an den Wänden bemerkbar wird. Dieselbe Substanz bildet sich auch, wenn das Gas auf etwa 400° erhitzt oder für einige Monate dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Die Menge dieses Körpers, der in Wasser löslich ist, ist jedoch so gering, dafs noch keine Analyse damit ausgeführt werden konnte.

E. Drechsel[1]) hat bei Gelegenheit einer Untersuchung von *Natriumamid*, das sich beim Aufbewahren in lufthaltigen Gefäfsen verändert und ein weifsliches Aussehen angenommen hatte, nachgewiesen, dafs *salpetrige Säure* die *alkalische Kupferlösung* zu reduciren vermag. Die Vermuthung, dafs bei der Oxydation des Amids eine Verbindung $NaO\text{-}NH_2$ entstanden

---

[1]) Ber. 1887, 1456.

sei, welche sich mit Wasser in Natronhydrat und Hydroxylamin zersetze, konnte Er nicht bestätigen; dagegen fand bei Einwirkung verdünnter Säure stets eine geringe Entwickelung von salpetriger Säure statt. Versetzt man eine verdünnte Lösung von Natriumnitrit mit Fehling'scher Lösung, so findet beim Kochen keine Reduction statt. Wenn man aber die kochend heifse Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert und sogleich wieder mit Natronlauge alkalisch macht, so tritt sofort Reduction in gröfserem oder geringerem Mafse ein. Daraus ersieht man, dafs zur Reduction die Einwirkung der Schwefelsäure oder einer anderen Säure nöthig ist. Da die salpetrige Säure selbst die Reduction sicher nicht bewirkt, so kommen für die Erklärung der Erscheinung nur noch die Zersetzungsproducte der salpetrigen Säure in Betracht, und von diesen in erster Linie das *Stickoxyd*, welches bekanntlich durch Einwirkung von Wasser aus der salpetrigen Säure entsteht. Leitet man dieses Gas durch kochende, verdünnte *Fehling'sche Lösung*, so scheidet sich allerdings, wenn auch sehr langsam und allmählich, etwas rothes Kupferoxydul aus. Wenn daher ohne Zweifel ein Theil der Reduction auf Rechnung des Stickoxydes zu setzen ist, so ist andererseits auch die Möglichkeit vorhanden, dafs ein Theil der salpetrigen Säure in anderer Weise, etwa nach der Gleichung $3 NO_2H + H_2O = NH_2OH + 2 NO_3H$ in Hydroxylamin und Salpetersäure zerfällt. Für diese Annahme spricht namentlich der Umstand, dafs die Reduction auch in der schnell abgekühlten Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, was bei einer kalt mit Stickoxyd gesättigten alkalischen Kupferlösung nicht der Fall ist.

Wyndham R. Dunstan und T. S. Dymond[1]) haben zur Aufklärung der entgegenstehenden Angaben von Zorn[2]) und Divers[3]) über die Bildung von *Hyponitriten* bei der Einwirkung von *Eisenoxydulhydrat auf Nitrite und Nitrate* die Einwirkung dieses Reductionsmittels gegen Stickoxyd, Natriumnitrit und -nitrat genauer untersucht. Ein besonders wirksames *Eisen-*

---

[1]) Chem. Soc. J. 51, 646 bis 658. — [2]) JB. f. 1882, 240. — [3]) JB. f. 1884, 356; 1885, 421.

oxydulhydrat erhält man gemischt mit Gyps, wenn die Eisenvitriollösung durch Kalkmilch gefällt wird. Auch das durch die gerade erforderliche Menge Kalihydrat bei Abschlufs der Luft gefällte Eisenoxydulhydrat ist ein wirksames Reductionsmittel; bleibt es jedoch in starker Kalilauge suspendirt, so ändert es seine Farbe in schmutzig grau und wird pulverig und zusammenhängend, wodurch es viel von seiner Wirksamkeit verliert. Bei Gegenwart von verdünnter Alkalilösung verwandelt das frisch gefällte Eisenoxydulhydrat *Stickoxyd* in Stickstoff mit wenig Stickoxydul, und die filtrirte Lösung enthält Hyponitrit neben etwas Ammoniak, aber kein Hydroxylamin. Ist das Eisenoxydulhydrat durch Digestion mit Kalihydrat verändert, so giebt es mit Stickoxyd viel Ammoniak, Stickstoff und Stickoxydul, aber kein Hyponitrit. Gewaschenes Eisenoxydulhydrat bildet bei Abwesenheit von Alkali Stickstoff und Stickoxydul, aber weder Hyponitrit, Ammoniak noch Hydroxylamin. Sie hatten ferner beobachtet, dafs, wenn Stickoxyd mit Eisenoxydulhydrat bei Gegenwart von freiem Alkali digerirt wird, etwas von dem Gas absorbirt wird und dafs die Mischung nach einiger Zeit unter Aufbrausen mehrere Stunden lang Stickstoff entwickelt. Um den Einflufs des Alkali's auf die Reaction und den Ursprung des von der Flüssigkeit entwickelten Stickstoffs kennen zu lernen, haben Sie vergleichende Versuche mit wechselnden Mengen Alkali angestellt, deren Resultate aus folgender Tabelle ersichtlich sind.

$Fe(OH)_2$ Gramm	NO Gramm	NaOH Gramm	$Na_2N_2O_2$ nach der Absorption	$Na_2N_2O_2$ nach dem Aufbrausen
0,9	0,1	0,24	0,012	—
0,9	0,1	0,48	0,038	0,017
0,9	0,1	0,72	0,055	0,040.

Es ergiebt sich daraus sowohl der begünstigende Einflufs des freien Alkali's bei der Bildung des Hyponitrits, als auch die durch das Eisenoxydulhydrat veranlafste Zersetzung desselben unter Entwickelung von Stickstoff. Eine noch gröfsere Quantität von freiem Alkali bringt keine weitere Steigerung in der Menge des Hyponitrits hervor. Bringt man Natriumnitrit in wässeriger Lösung mit ausgewaschenem Eisenoxydulhydrat zu-

sammen, so findet nach wenigen Minuten eine energische Reaction unter reichlicher Gasentwickelung und Umwandlung des Eisenoxyduls in Oxydhydrat statt. Nachdem die heftige Gasentwickelung nachgelassen hat, wird noch Stunden hindurch langsam Gas entwickelt. Das Gas bestand fast ganz aus Stickstoff, dem nur eine kleine Menge Stickoxydul beigemengt war. Die Lösung enthielt freies Natronhydrat und mit Silbernitrat entstand ein reichlicher, gelber Niederschlag von Hyponitrit. Hydroxylamin hatte sich nicht gebildet, dagegen enthielt die Lösung Ammoniak. Sie fanden, dafs die Menge des entwickelten Gases, des gebildeten Ammoniaks und Hyponitrits abhängig ist von der Menge des Eisenoxydulhydrats, wie sich aus folgender Zusammenstellung Ihrer Versuche ergiebt:

Eisenoxydulhydrat aus Gramm Eisenvitriol	Natriumnitrit Gramm	Entwickeltes Gas in ccm bei 0°	NH_3 Gramm	$Na_2N_2O_2$ Gramm
5	0,748	31,82	0,017	0,104
8	0,748	67,58	0,027	Spuren
12	0,748	85,66	0,040	—
16	0,748	90,30	0,046	—

Die Reaction zwischen dem Eisenoxydulhydrat und dem Natriumnitrit geht daher in der Weise von statten, dafs zuerst das Natriumnitrit in Ammoniak, Stickstoff und Hyponitrit umgewandelt und sodann das letztere langsam durch das Eisenoxydulhydrat weiter in Stickstoff verwandelt wird. Wenn ein Ueberschufs von Eisenoxydulhydrat vorhanden ist, so wird die ganze Menge Natriumnitrit in Ammoniak und Stickstoff umgeformt. Als *Vorlesungsversuch*, um die Bildung von *Natriumhyponitrit* zu zeigen, empfehlen Sie folgende Anordnung des Versuchs. 5 g Ferrosulfat werden in ungefähr 25 ccm Wasser gelöst und mit so viel einer 10 proc. Kalilösung versetzt, als nöthig, um die Lösung entschieden aber nicht stark alkalisch zu machen. Eine Lösung von 1 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser wird dann hinzugefügt und das Ganze gut umgerührt. Nach wenigen Minuten beginnt das Aufbrausen und setzt sich einige Zeit lang fort. Nach einer halben Stunde wird die stark nach Ammoniak riechende Mischung filtrirt, mit dem gleichen Volumen Wasser

verdünnt, und mit einigen Tropfen Silbernitrat versetzt, worauf der gelbe Niederschlag des Silberhyponitrits auftritt. Um weiteren Aufschlufs über die Bildung des Stickstoffs, Stickoxyduls und Ammoniaks zu erhalten, haben Sie das *Eisenoxydulhydrat* noch weiter in Reaction mit *Natriumhyponitrit*, und mit *Hydroxylamin* gebracht. Bei der ersteren Einwirkung wird nur Stickstoff entwickelt, in der Lösung läfst sich dagegen keine Spur von Hydroxylamin oder Ammoniak nachweisen; ebenso wird auch das Natriumnitrit durch Natriumamalgam und Wasser langsam zersetzt, ohne dafs eine Spur von Hydroxylamin oder Ammoniak nachzuweisen wäre. (Eine Lösung von Hydroxylamin wird, wenn schwach mit Natronlauge alkalisch gemacht, augenblicklich unter Bildung von viel Ammoniak und etwas Stickstoff zersetzt). Die Einwirkung von Eisenoxydulhydrat auf *Natriumnitrat* ist eine sehr schwache; wenige Blasen eines Gases (Stickstoff?) werden dabei entwickelt, etwas Ammoniak aber kein Hydroxylamin wird gebildet; von Hyponitrit lassen sich nur zweifelhafte Spuren nachweisen. — Zur Erklärung der Existenz dieser Verbindungen, sowie des von Divers[1]) beobachteten gleichzeitigen Auftretens von *Hydroxylamin* neben *Natriumhyponitrit* bei der Einwirkung von *Natriumamalgam auf Natriumnitrit* nimmt Er an, dafs sich das Natriumnitrit zuerst mit 2 Atomen Wasserstoff verbindet, und dafs das so entstehende intermediäre Product sich einerseits in Natriumhyponitrit und Wasser, andererseits durch die weitere Einwirkung des Wasserstoffs in Hydroxylamin und Natronhydrat spaltet, wie es die folgenden Gleichungen veranschaulichen sollen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}Na\\Na\end{matrix} + \begin{matrix}OHH\\OHH\end{matrix} + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}NNa = \begin{matrix}NaOH\\NaOH\end{matrix} + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}NNa.$$

$$\text{II.}\quad 2(HO)_2NNa = Na_2N_2O_2 + 2H_2O \text{ und}$$

$$\text{III.}\quad (OH)_2NNa + H_2 = NaOH + NH_2OH.$$

Mehr Wasserstoff wird auch Ammoniak geben, und das Hydroxylamin wird zum grofsen Theil durch das freie Alkali in Ammoniak und Stickstoff umgewandelt werden. Wie das Natriumamalgam wird aber auch das Eisenoxydulhydrat wirken. Die intermediäre Substanz $NaN(OH)_2$ wird sich in Hyponitrit

[1]) JB. f. 1885, 422.

und Wasser zersetzen und das erstere wird in Berührung mit mehr Eisenhydroxydul in Ammoniak und Stickstoff übergeführt werden. Nöthigenfalls läfst sich auch hier annehmen, dafs Hydroxylamin vorübergehend gebildet werde; dasselbe wird aber jedenfalls durch das Eisenhydroxydul sofort zersezt werden. Das manchmal entstehende Stickoxydul ist ohne Zweifel ein Resultat der Zersetzung des Hyponitrits durch Wasser: $Na_2N_2O_2 + H_2O = 2NaOH + N_2O$. Schwieriger ist die Bildung des Hyponitrits aus dem Stickoxyd zu erklären. Die gleichen Producte, die jedoch auch hier gebildet werden, sowie die Thatsache, dafs bei Abwesenheit von Alkali nur Reduction zu Stickoxydul und Stickstoff eintritt, aber keine Bildung von Hyponitrit und Ammoniak erfolgt, machen es wahrscheinlich, dafs auch in diesem Fall die Bildung des gleichen intermediären Products $NaN(OH)_2$ stattfindet.

F. Raschig[1]) hat eine ausführliche Untersuchung über das *Verhalten der salpetrigen zur schwefligen Säure* angestellt. Nach derselben ist das *tetrasulfammons. Kali* von Claus[2]), $NH(SO_3K)_4 . 3H_2O$, identisch mit dem *trisulfammons. Kali*, das jedoch nicht, wie Claus[2]) annahm, als $NH_2(SO_3K)_3 . 2H_2O$, sondern in Bestätigung der Ansicht von Berglund[3]) als nitrilosulfonsaures Kali, $N(SO_3K)_3 + 2H_2O$, aufzufassen ist, und ebenso ist das *disulfammons. Kali* von Claus, $NH_3(SO_3K)_2$, *imidsulfons. Kali* $NH(SO_3K)_2$, wie gleichfalls schon Berglund richtig hervorgehoben hatte. Die weiteren Resultate der umfangreichen Arbeit sind in folgende Abschnitte eingetheilt:

Producte der Reaction zwischen salpetriger und schwefliger Säure in alkalischer Lösung und ihre Derivate. a) *Nitrilosulfons. Kali* (sulfammons. Kali von Fremy[4]) trisulfammons. Kali von Claus), $N(SO_3K)_3 . 2H_2O$, bildet sich am besten bei der Einwirkung von etwas Kaliumnitrit auf eine neutrale Kaliumsulfitlösung und kann aus alkalischer Lösung umkrystallisirt werden. Es zeigt lange dünne Nadeln von schönem Seideglanz (nach Fock rhombisch; $a : b : c = 0{,}8156 : 1 : ?$ beobachtete Formen

[1]) Ber. 1887, 584, 1158; Ann. Chem. 241, 161 bis 252; Dingl. pol. J. 266, 276. — [2]) JB. f. 1871, 232. — [3]) JB. f. 1876, 177 u. ff. — [4]) Ann. Chem. 56, 315.

100, 110, 120). Löst man es in siedendem Wasser auf und setzt Chlorbaryum hinzu, so scheidet sich gerade $^2/_3$ des Schwefelgehalts als Baryumsulfat ab, indem die Verbindung beim Behandeln mit siedendem Wasser in Amidosulfonsäure übergeht. In gleichem Sinne zersetzt sich auch das trockene Salz beim Aufbewahren oft schon nach wenigen Stunden. Doch bleibt die Reaction, ebenso auch, wenn man das nitrilosulfonsaure Kali nur kurze Zeit mit Wasser erwärmt, gröfstentheils beim imidosulfonsauren Kali stehen. *Imidosulfonsaures Kali* (sulfamidinsaures Kali von Fremy, disulfammonsaures Kali von Claus) $NH(SO_3K)_2$, bildet sich am besten, wenn man nitrilosulfonsaures Kali, mit wenig einer sehr verdünnten Schwefelsäure durchfeuchtet, einen Tag lang stehen läfst, und den mit kaltem Wasser gewaschenen Krystallbrei aus schwach ammoniakalischer Lösung umkrystallisirt. Es zeigt bald körnige Aggregate oder glänzende Blättchen, bald lange Nadeln, manchmal auch gut ausgebildete kleine Prismen des monosymmetrischen Systems; $a:b:c = 1{,}6555:1:0{,}9573$; $\beta = 86^0, 31^0$. Beobachtete Formen 100, 110, 111, spaltbar nach 100, unvollkommen nach der Basis (001). Setzt man zur schwach angesäuerten siedenden Lösung Chlorbaryum, so fällt nur die Hälfte des Schwefels als schwefelsaurer Baryt heraus, indem Amidosulfonsäure entsteht. Wie schon Berglund fand, ist auch der Imidwasserstoff durch Metalle vertretbar, und entstehen so basische Salze. *Basisch imidosulfonsaures Kali* $KN(SO_3K)_2 . H_2O$, bildet grofse, schöne Krystalle des asymmetrischen Systems, meist etwas tafelförmig nach dem Orthopinakoïd, häufig von kurz prismatischem Habitus. $a:b:c = 0{,}9796:1:0{,}8415$; $\alpha = 88^0 49'$, $\beta = 103^0 39'$; $\gamma = 82^0 10'$. Beobachtete Formen: 100, 010, 001, 110, $1\bar{1}0$, $1\bar{2}0$, $\bar{1}01$, 101, 011, $11\bar{1}$, $\bar{1}\bar{1}1$. *Quecksilberimidosulfonsaures Kali*, $Hg[N(SO_3K)_2]_2 . 4H_2O$, fällt auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu einer Lösung des basischen Kaliumsalzes heraus: *Imidosulfonsaures Ammon*, $NH(SO_3NH_4)_2$, ist nach Berglund identisch mit dem von H. Rose[1]) aus Ammoniak und Schwefelsäureanhydrid erhaltenen *Parasulfatammon*. Es zeigt farblose, prismatische Krystalle, die iso-

[1]) Gmelin-Kraut, Handb. 1, II, 546.

morph mit dem imidosulfonsauren Kali und monosymmetrisch sind; $a:b:c = 1,6443:1:0,9672$, $\beta = 87^{0}15'$. Beobachtete Formen: 100, 110, $\bar{1}$11, 111, 021. *Amidosulfonsaures Kali*, NH_2SO_3K, bildet sich leicht, wenn man imidosulfonsaures oder nitrilosulfonsaures Kali mit wenig Wasser einige Zeit im Sieden erhält, die frei gewordene Schwefelsäure durch kohlensauren Kalk entfernt, und das Filtrat eindampft, wobei zuerst Kaliumsulfat und schliefslich aus der dickflüssigen Mutterlauge grofse und oft schön ausgebildete Krystalle von amidosulfonsaurem Kali sich abscheiden. Es sind farblose, tafelförmige Krystalle des rhombischen Systems. $a:b:c = 0,9844:1:0,7097$. Beobachtete Formen: 001, 100, 111, 021. Die freie *Amidosulfonsäure*, NH_2SO_3H, ist ein schön krystallisirender, sehr beständiger Körper, der in Wasser schwerer löslich ist, als das Kaliumsalz. Sie wird beim Kochen so gut wie gar nicht zersetzt, auch auf Zusatz von Säuren nur sehr langsam. Alkalien scheinen sie leichter zu spalten; sie giebt mit Platinchlorid keine Doppelverbindung. Sie krystallisirt in rhombischen Krystallen, bald mehr tafelförmig, bald besonders aus stark salzsaurer Lösung vorherrschend prismatisch. $a:b:c = 0,9945:1:1,1056$. Beobachtete Formen: 010, 111, 120, 201, 012. Die nahe Verwandtschaft des Kaliumsalzes mit der freien Säure ist auch in krystallographischer Hinsicht ausgeprägt. Die Axen $a:b$ besitzen bei beiden Substanzen das gleiche Verhältnifs; sie sind nämlich innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die Axe c ist beim Kaliumsalz kleiner geworden. Auch zwischen salpetrigsaurem und schwefligsaurem Natron findet eine analoge Einwirkung statt. Läfst man auf festes salpetrigsaures Natron im feinen Strahl die entsprechende Menge von Natriumdisulfitlösung fliefsen, so erhält man schliefslich eine klare, stark gelbe Flüssigkeit, die nitrilosulfonsaures Natron enthält, das sich aber wegen seiner grofsen Löslichkeit nicht isoliren läfst. Versetzt man die Lösung jedoch mit überschüssiger concentrirter Chlorkaliumlösung, so erstarrt sie sofort zu einem Krystallbrei von nitrilosulfonsaurem Kali. Ein anderes Salz, *nitrilosulfonsaures Kali-Natron*, $N(SO_3K)_2SO_3Na$, entsteht, wenn man zu der Lösung des Natriumsalzes die Chlorkaliumlösung allmählich und unter fortwährendem Umrühren

hinzugiebt, und den entstehenden sandigen, durch mitgerissenes Eisenoxyd bräunlich gefärbten Niederschlag nach dem Abfiltriren und Auswaschen aus siedender Sodalösung umkrystallisirt. Es ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, durch siedendes wird es in Amidosulfonsäure und Kalium- und Natriumsulfat zerlegt. Im trockenen Zustande verändert es sich nicht. Krystallsystem hexagonal; $a:c = 1:1,4413$. Beobachtete Formen $10\bar{1}1$. Sehr kleine glänzende Krystalle, häufig hexagonale Pyramiden darstellend. — b) *Hydroxylaminsulfonsaures Kali und seine Derivate.* Als disulfhydroxyazosaures Kali beschrieb Claus[1]) einen schon von Fremy dargestellten und sulfazotinsaures Kali genannten Körper, von der Zusammensetzung $HNO(SO_3K)_2$. Dieser Körper ist *hydroxylamindisulfosaures Kali*, $(OH)N(SO_3K)_2 . 2H_2O$. Derselbe wird am bequemsten in gröfserer Menge dadurch erhalten, dafs man nach der Gleichung $NaNO_2 + 2NaHSO_3 = HON(SO_3Na)_2 + NaOH$, das hydroxylamindisulfonsaure Natron darstellt, und dieses durch Chlorkalium fällt. Man bringt 69 g Natriumnitrit feingepulvert oder in möglichst wenig Wasser gelöst in einen Kolben, fügt dazu eine gröfsere Menge Eis, und läfst unter fortwährendem Umschwenken die berechnete Menge Natriumdisulfit einfliefsen, wobei noch zuletzt etwas Eis vorhanden sein mufs. Dann wird eine kalte gesättigte Lösung von 150 g Chlorkalium hinzugefügt, worauf im Lauf von 24 Stunden etwa die Hälfte der berechneten Menge von hydroxylamindisulfosaurem Kali in harten compacten Krystallen sich ausscheidet, die durch Umkrystallisiren aus alkalisch gemachtem Wasser gereinigt werden können. Dieselben sind farblos, glänzend, sowie von kurz prismatischem Habitus. System monosymmetrisch. $a:b:c = 1,5490:1:0,9208$, $\beta = 74^0$. Beobachtete Formen: 100, 001, 110, 101, $\bar{1}01$, $\bar{2}01$. In Wasser ist das Salz sehr schwer löslich, weit leichter in verdünnter Kalilauge. In Wasser suspendirt, färbt es dieses beim Schütteln mit Bleihyperoxyd prachtvoll violett, indem das Wasserstoffatom des Hydroxyls wegoxydirt wird. Es ist sehr zersetzlich. Die Krystalle halten sich selbst in einer Ammoniakatmosphäre selten länger

---

[1]) JB. f. 1871, 232.

als einige Tage und zerfallen zu einer sauer reagirenden Masse von Hydroxylaminmonosulfonsäure und Kaliumsulfat. *Hydroxylaminmonosulfonsaures Kali* (sulfazidinsaures Kali von Fremy, sulfhydroxylaminsaures Kali von Claus) $(OH)NHSO_3K$ wurde nicht weiter untersucht. Die freie *Hydroxylaminmonosulfonsäure* $(OH)NHSO_3H$ ist in freiem Zustand beständig und bleibt beim Verdunsten als syrupförmige Flüssigkeit zurück. Beim Erwärmen mit Säuren, langsamer mit Wasser, tritt glatte Spaltung zu schwefelsaurem Hydroxylamin und Schwefelsäure ein. Es ergiebt sich aus dieser Reaction ein billiges Verfahren zur Herstellung von *Hydroxylamin*. — c) *Dihydroxylaminsulfonsaures Kali und seine Derivate.* Die hierher gehörenden Verbindungen lassen sich nicht in absolut reinem Zustand erhalten, weil es nicht möglich ist, sie durch Umkrystallisiren zu reinigen. *Dihydroxylaminsulfonsaures Kali*, $(OH)_2NSO_3K$, konnte nicht dargestellt werden; vielleicht ist es beim Einleiten von schwefliger Säure in eine stark gekühlte Kaliumnitritlösung zu erhalten. *Basisch dihydroxylaminsulfonsaures Kali*, $(OH, OK)NSO_3K$, offenbar identisch mit dem sulfazinigsauren Kali von Fremy, entsteht als erstes Product der Einwirkung von schwefliger Säure auf stark alkalische Kaliumnitritlösungen. Es wurde einmal in den allerletzten Mutterlaugen erhalten, als zur Herstellung von hydroxylamindisulfonsaurem Kali, nach einer Vorschrift von Claus in eine Lösung von 400 g Kalihydrat und 400 g Kaliumnitrit in 800 ccm Wasser, ein mäfsig starker Strom von schwefligsaurem Gas so lange eingeleitet wurde, bis eine Abscheidung von Thonerde (aus dem käuflichen Kali) eintrat. Beim Eindampfen schied sich viel nitrilosulfonsaures Kali ab, dann wurde eine Krystallisation von basisch imidosulfonsaurem Kali erhalten und zuletzt bildete sich eine aus weifsen, warzenförmigen Erhöhungen bestehende Kruste, die auf Thonplatten gestrichen, über Schwefelsäure zu einem weifsen Pulver eintrocknete, welches sich beim Erhitzen unter stürmischer Entwickelung rother Dämpfe zersetzte. Die alkalisch reagirende Lösung entwickelt mit Säuren schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen Stickoxydul. Versetzt man die Lösung mit einer Natriumnitritlösung, die so verdünnt ist,

dafs sie an sich noch kein Stickoxyd entwickelt, so entweicht Stickoxyd. *Salpetrige Säure* wirkt daher auf *Stickoxydul* unter Bildung von *Stickoxyd* ein. Setzt man zu einer Lösung des Salzes überschüssige starke Kalilauge, so entsteht ein weifser Niederschlag von Kaliumsulfit. Leichter als das basische dihydroxylaminsulfonsaure Kali erhält man das *sulfazinsaure Kali*, $KHN_2O_3(SO_3K)_2$, vielleicht $(OK, SO_3K){=}N{-}O{-}N{=}(OH, SO_3K)$, wenn man zu einer concentrirten und durch kaltes Wasser gekühlten Kaliumnitritlösung eine starke Lösung von Kaliumsulfit tropfen läfst. Es tritt dann plötzlich, noch lange bevor 1 Mol. Disulfit auf 1 Mol. Nitrit verbraucht ist, ein Moment ein, in dem das Reactionsproduct zu einem dicken Brei erstarrt. Derselbe wird auf poröse Thonplatten gestrichen und einen Tag über Schwefelsäure gestellt. Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig; in lauwarmem Wasser gelöst, entwickelt sie auf Zusatz von Säuren Stickoxydul. Läfst man ihre Lösung einige Stunden stehen, so scheiden sich Krystalle von hydroxylamindisulfosaurem Kali aus, während die Lösung salpetrigsaures Kali enthält, und daher auf Zusatz von Säuren Stickoxyd entwickelt. Sulfazinsaures Kali bildet sich auch, wenn in eine Lösung von 17 g Kaliumnitrit und 13 g Kalihydrat in 50 ccm Wasser, welche mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt war, unter beständigem Schütteln und Kühlen schweflige Säure eingeleitet wurde.

Der Verlauf der Reaction zwischen *salpetrigsauren* und *schwefligsauren Alkalien* vollzieht sich nach folgenden Gleichungen: I. $N(OH)_3 + HSO_2{-}OK = (OH)_2NSO_3K + H_2O$. II. $(HO)_2NSO_3K + HSO_3K = (OH)N(SO_3K)_2 + H_2O$. III. $(OH)N(SO_3K)_2 + HSO_3K = N(SO_3K)_3 + H_2O$. Er besteht in einer Condensation, nicht in einer Reduction der schwefligen Säure, wie Claus annahm. Derselbe ist ganz analog dem sonstigen Verhalten der salpetrigen Säure, auf besonders reactionsfähige Wasserstoffatome in der Weise einzuwirken, dafs eine oder mehrere Hydroxylgruppen der salpetrigen Säure mit solchen Wasserstoffatomen in Gestalt von Wasser austreten und dafs sich die Stoffe aneinander lagern. Aus der Thatsache, dafs auf dem Wege zu den nitrilosulfonsauren Salzen auch die nur noch ein

oder zwei Hydroxyle enthaltenden Zwischenproducte auf die schweflige Säure einwirken, kann man schliefsen, dafs ganz allgemein Verbindungen, welche Hydroxylgruppen an Stickstoff gebunden enthalten, Neigung besitzen, mit schwefliger Säure zu Condensationsproducten zusammenzutreten. In der That wird wie Seine Versuche ergeben, bei der Einwirkung von *schwefliger Säure* auf eine saure Lösung von *Hydroxylamin*, entsprechend der Gleichung: $NH_2OH.HCl + HSO_3H = NH_2SO_3H + H_2O + HCl$ in glatter Reaction Amidosulfonsäure gebildet. Analog werden auch organische Hydroxylaminderivate die gleiche Condensation erleiden, und man wird dieses Verhalten benutzen können, um zu entscheiden, ob jene noch eine an Stickstoff gebundene Hydroxylgruppe enthalten. Bezüglich des *sulfazotinsauren Kali's*, $K_5HN_2S_4O_{14}$ H_2O, welches sich beim Einleiten von schwefliger Säure in stark alkalische Kaliumnitritlösung bildet, konnte Er die Angaben von Claus und Fremy über diesen Körper bestätigen. Das Salz enthält noch einen durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff. Löst man es in Wasser auf, fügt einen grofsen Ueberschufs starker Kalilauge und dann etwas Alkohol hinzu, so scheidet sich ein krystallinisches Pulver ab, welches durch Wasser zersetzt wird und daher durch Aufstreichen auf Thonplatten von der alkalischen Mutterlauge befreit werden mufs. Seine Zusammensetzung ist $K_6N_2S_4O_{14} . H_2O$. Die Constitution der beiden Salze wird am wahrscheinlichsten ausgedrückt durch die Formeln

$$(KSO_3)_2NH\!<\!{}^{O}_{O}\!>\!NK(SO_3K)_2 \text{ und } (KSO_3)_2NK\!<\!{}^{O}_{O}\!>\!NK(SO_3K)_2.$$

Dieselben werden hauptsächlich gestützt durch das Verhalten dieses Salzes oxydirenden Agentien gegenüber. Lösungen von sulfazotinsaurem Kali nehmen oft schon beim Stehen an der Luft eine schwach violette Färbung an. Behandelt man das mit lauwarmem Wasser übergossene Salz mit schwachen Oxydationsmitteln, am besten mit Bleisuperoxyd, so entsteht eine prachtvoll violett gefärbte Lösung, aus welcher sich beim Abkühlen ein intensiv gelb gefärbtes Salz in nadeligen Aggregaten ausscheidet (*oxysulfazotinsaures Kali* nach Claus, sulfazilinsaures Kali nach Fremy). Seine empirische Zusammensetzung

ist $ON(SO_3K)_2$, seine Constitution ist wahrscheinlich $(SO_3K)_2=N\langle{}^{O}_{O}\rangle N(SO_3K)_2$. Es entsteht auch aus dem hydroxylamindisulfonsaurem Kali durch Oxydation mittelst Bleihyperoxyd. Das gelbe Salz löst sich in Wasser ziemlich leicht mit einer dem Kaliumpermanganat ähnlichen Farbe; das Absorptionsspectrum der Lösung zeigt eine kräftige Absorption der blauen und grünen Strahlen des Spectrums. Die Lösung ist sehr unbeständig, beim Ansäuern entfärbt sie sich in wenigen Augenblicken; bei Gegenwart von Alkali ist sie etwas beständiger und kann sogar zum Kochen erhitzt werden. Nach einigen Tagen ist jedoch, wie auch bei dem fest aufbewahrten Salz vollständige Zersetzung eingetreten. Es entwickelt sich Stickoxydul, der vierte Theil des Schwefels kann durch Chlorbaryum gefällt werden, und es ist ein neues Salz (*trisulfooxyazosaures Kali* von Claus, metasulfazilinsaures Kali von Fremy), $NO(SO_3K)_3 . H_2O$, entstanden. Dieses krystallisirt nach Fock in farblosen, meist kurz prismatischen Krystallen des monoklinen Systems. $a : b : c = 3,7602 : 1 : 2,0763$; beobachtete Formen: 100, 110, 011, $\bar{1}01$, 101. Das Salz ist sehr beständig, ziemlich leicht in Wasser löslich, und aus alkalischer Lösung ohne Zersetzung krystallisirbar. In schwach salzsaurer Lösung spaltet es beim Sieden zwei Sulfogruppen ab, wobei die beständige Hydroxylaminmonosulfosäure entsteht. Das *trisulfooxyazosaure Kali* verhält sich wie ein Hydroxylaminderivat und zeigt reducirende Eigenschaften. Seine Constitution wird wohl durch die Formel $(SO_3K)_3N\langle{}^{O}_{O}\rangle N(SO_3K)_3$ auszudrücken sein. *Sulfazotinsaures Kali-Natron*, $K_4NaHN_2S_4O_{14} . H_2O$, wurde einmal erhalten, als zu 10 g festem Natriumnitrit 100 ccm käuflicher Natriumdisulfitlösung so schnell zugegeben wurden, dafs sich die Flüssigkeit zum Sieden erhitzte. Auf Zusatz von 50 ccm kalt gesättigter Chlorkaliumlösung schied sich eine gröfsere Menge nitrilosulfonsaures Kali-Natron aus, und die Mutterlauge setzte bei längerem Stehen neben den Nadeln dieses Salzes hirsegrofse, runde, matte Krystallkörner der obigen Zusammensetzung ab. Diese sind ziemlich leicht löslich in Wasser, die Lösung färbt

sich auf Zusatz von Bleihyperoxyd violett, und beim Erhitzen mit schwacher Salzsäure auf 130° spaltet sich Hydroxylamin ab. Zu diesen Schwefelstickstoffsalzen gehören noch die *stickoxydschwefligsauren Salze*, welche durch Absorption von Stickoxyd durch Lösungen von schwefligsauren Salzen entstehen: Z. B. $K_2SO_3 + 2NO = K_2N_2SO_5$ (stickoxydschwefligsaures Kali), welches in krystallinischen Krusten beim Verdampfen über Schwefelsäure sich abscheidet. Seine Constitution ist wahrscheinlich, wie schon Divers und Tamemasa Haga [1]) andeuteten, die eines basischen *nitrosohydroxylaminsulfonsauren Kali's*, $(NO)N(OK, SO_3K)$. Beim Umkrystallisiren aus schwacher Kalilauge entwickelt es Stickoxydul und aus der Lösung krystallisirt hydroxylamindisulfonsaures Kali heraus. Auch beim Behandeln mit Säuren verhält es sich ähnlich wie die hydroxylaminsulfonsauren Salze.

Schliesslich behandelt Er noch das schon so oft untersuchte Verhalten der *salpetrigen* zur *schwefligen Säure* in saurer Lösung. Das Auftreten der hierbei beobachteten Stickstoffverbindungen, Stickoxydul, Stickoxyd, Hydroxylamin, Ammoniak und selbst von freiem Stickstoff, erklärt sich leicht und einfach dadurch, dafs schweflige und salpetrige Säure in saurer Lösung den gleichen Condensationsprocefs erleiden, wie in alkalischer, und dafs die genannten Stickstoffverbindungen erst bei der Zersetzung der Condensationsproducte in Freiheit treten. Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich aber auch eine neue Theorie des *Bleikammerprocesses*. Folgt man der allgemein geltenden Ansicht, dafs dieser Procefs auf einer Oxydation der schwefligen Säure zur Schwefelsäure beruht, bei welcher salpetrige Säure zu Stickoxyd reducirt wird, welches unter dem Einflufs des Sauerstoffs wieder in salpetrige Säure übergeht, fafst aber den Gesammtvorgang nicht mehr als eine Reduction, sondern als eine Condensation auf, so läfst sich dieser Procefs in drei Phasen zerlegen. In der ersten tritt salpetrige Säure mit schwefliger Säure bei Gegenwart von Wasser zu *Dihydroxylaminsulfonsäure* zusammen, welche sich in der zweiten Phase mit salpetriger Säure zu Stickoxyd und Schwefel-

[1]) JB. f. 1885, 421; vergl. auch die folgende Mittheilung.

säure umsetzt; in der dritten endlich wird das Stickoxyd wieder durch den Sauerstoff in salpetrige Säure verwandelt. Diesen Phasen entsprechen folgende drei Gleichungen I. $(OH)_3N + HSO_3H = (OH)_2NSO_3H + H_2O$; II. $(OH)_2NSO_3H + (OH)_3N = 2NO + H_2SO_4 + 2H_2O$; III. $2NO + O + 3H_2O = 2(OH)_3N$. Statt der orthosalpetrigen Säure, $N(OH)_3$, könnte man ebenso gut annehmen, dafs das Hydrat NOOH mit der schwefligen Säure in Condensation träte; statt der Dihydroxylaminsulfonsäure, $(OH)_2NSO_3H$, würde dann Nitrososulfonsäure, $ONSO_3H$, als Condensationsproduct auftreten. Berücksichtigt man jedoch, dafs nach Gleichung I. und II. für je 1 Mol. H_2SO_4 3 Mol. H_2O verbraucht werden, und dafs die Kammersäure ein specifisches Gewicht von 1,55, was 64 Proc. H_2SO_4 oder fast genau der Formel $H_2SO_4 + 3H_2O$ entspricht, besitzt, so sieht man, dafs die gebrauchten Gleichungen am ehesten der Praxis entsprechen. Durch die neue Anschauungsweise erhält man auch eine Erklärung, warum nur bei Gegenwart von Wasser eine Einwirkung der schwefligen Säure auf nitrose Gase stattfindet, und gewinnt einen Einblick in die Natur der Salpetersäureverluste, welche dem Bleikammerprocefs eigenthümlich sind, indem man, von der Dihydroxylaminsulfonsäure als Zwischenproduct ausgehend, die Bildung von Stickoxydul, Hydroxylamin und selbst von Ammoniak voraussehen kann, welche für die Fortführung des Kammerprocesses werthlos sind. Thatsächlich gelang es Ihm, in einer Rohsäure, welche aus einer Schwefelsäurekammer stammte, die mit einem geringen Ueberschufs von schwefliger Säure arbeitete, kleine Mengen von Ammoniak nachzuweisen, und damit die Richtigkeit der neuen Theorie zu befestigen. — Im Anschlufs an diese Untersuchungen weist Er auf die Möglichkeit hin, dafs auch in anderen Fällen, wo man bisher die Wirkung der schwefligen Säure auf ihr Reductionsvermögen zurückführte, ähnliche Condensationsvorgänge Platz greifen. So fällt z. B. das Gold in stark saurer Lösung oder bei Gegenwart von gröfseren Mengen fremder Salze nur sehr langsam oder gar nicht aus, wenn man schweflige Säure hinzusetzt. Auch hier läfst sich durch das Verhalten derselben in alkalischer Lösung eine passende Erklärung geben. Beim

Behandeln von *Goldoxyd*, Au_2O_3 (als Hydrat AuO-OH, also der salpetrigen Säure ganz entsprechend) mit Alkalisulfiten entstehen nämlich Verbindungen, welche den Stickstoffsalzen ganz analog sind; so ist ein Natriumsalz von der Zusammensetzung $Na_6Au_2(SO_3)_4 . 3H_2O$ bekannt, das jedenfalls als $Na-Au=(SO_3Na)_2 . 3H_2O$ aufzufassen ist, also dem basisch imidosulfonsaurem Kali entspricht. Es sind noch weitere *Golddoppelverbindungen* bekannt, welche sich mit Schwefelstickstoffsalzen vergleichen lassen, doch ist zu diesem Zweck eine Neubearbeitung dieses Capitels nothwendig.

E. Divers und Tamemasa Haga [1]) haben gleichfalls die Reaction zwischen *Nitriten und Sulfiten* näher untersucht. Da die Existenz der zuerst von Fremy [2]) dargestellten, von Claus [3]) näher untersuchten Salze an die Gegenwart von Kaliumverbindungen geknüpft schien, so haben Sie den Verlauf der Reaction studirt, wenn die Base nicht Kalium ist. *Silber-* und *Mercuronitrit* werden durch Zusatz eines mäfsigen Ueberschusses von schwefliger Säure zersetzt, indem sofort das Sulfit des Metalles sowie etwas Stickoxyd neben Schwefelsäure entsteht, und die Lösung nach dem Verdampfen der überschüssigen schwefligen Säure die Gegenwart von Hydroxylamin erkennen läfst. Dampft man jedoch die schweflige Säure nicht sofort weg, sondern läfst die Lösung mehrere Stunden stehen, so läfst sich die Hydroxylaminreaction nicht mehr wahrnehmen. Es erklärt sich dies dadurch, dafs, wie Raschig [4]) gezeigt hat, Hydroxylamin und schweflige Säure sich zu Amidosulfonsäure verbinden können. Beim Erhitzen einer Lösung von Natriumnitrit mit schwefliger Säure erhielten Sie auch etwas Stickoxyd und Schwefelsäure und nach dem Wegkochen der schwefligen Säure fand sich viel *Hydroxylamin* vor. Modificirt man den Versuch derart, dafs man Natriumnitrit zu einer Lösung von schwefliger Säure hinzufügt, bis die letztere gerade vollständig zerstört ist, so findet man noch kein Hydroxylamin in der Lösung, während nach dem Kochen grofse Mengen davon gefunden werden. Damit ist die Bildung eines intermediären Körpers nachgewiesen. Lösungen von Natriumsulfit

[1]) Chem. Soc. J. 51, 659; Ber. 1887, 1992. — [2]) Ann. Chem. 56, 315. — [3]) JB. f. 1871, 232. — [4]) Dieser Bericht S. 415.

und Natriumnitrit mit einander gemischt, angesäuert und gekocht, geben Hydroxylamin und wenn das Sulfit zum Nitrit im Verhältnifs von 2 : 1 Mol. angewandt, sowie die Salzsäure sehr langsam hinzugefügt wird, so findet man nach der Titration mit Jod, dafs fast der gesammte Stickstoff in Hydroxylamin übergegangen ist. Nach dem Eindampfen der sauren Lösung, Trennung der Natriumsalze durch Alkohol und Verdampfen des letzteren krystallisirt Hydroxylaminsulfat heraus. Wenn zu der Mischung des Nitrits und Sulfits die Säure auf einmal zugesetzt wird, so entweichen Schwefeldioxyd und Stickoxydul unter Schäumen, und wenn die Salze in anderen Verhältnissen angewandt werden, so entweichen entweder Schwefeldioxyd oder salpetrige Säure. Unter solchen Umständen wird viel weniger Hydroxylamin gefunden. Fügt man *Natriumpyrosulfit*, $Na_2S_2O_5$, zu einer Lösung von *Natriumnitrit*, so tritt eine deutliche Temperaturerhöhung, aber keine Gasentwickelung auf. Die Mischung wird stark alkalisch, jedoch kein Hydroxylamin gebildet. Erst wenn die Mischung angesäuert und gekocht wird, läfst es sich nachweisen. Sie finden ferner, entgegen den Angaben von Fremy, welcher aus Seinen Kaliumsalzen entsprechende Natriumverbindungen nicht erhalten konnte, dafs sowohl *Natriumhydroxylaminsulfonat* als auch *Natriumamidosulfonat* sich direct aus Natriumnitrit und -sulfit erhalten lassen. Allerdings tritt auch bei Anwendung von concentrirten Lösungen eine Abscheidung von Krystallen nicht ein, auch läfst sich gleich nach dem Vermischen das Sulfit durch Ausfällen als Baryumsalz gröfstentheils wieder trennen. Einige Zeit nach dem Mischen macht sich jedoch gewöhnlich eine kleine Wärmeentwickelung bemerkbar, und die Mischung erhält die Eigenschaft, Kohlensäure zu absorbiren. Die Lösung oxydirt sich beim Stehen an der Luft nicht, und beim Verdunsten erhält man Krystalle eines Salzes, das sich durch seine Reactionen unzweifelhaft als *Natriumhydroxylaminsulfonat* erkennen läfst. Die Bildung von *Hydroxylamindisulfonat* und *Nitrilotrisulfonat* erfolgt etwas langsamer, als wenn die Kaliumsalze angewandt werden. Die Reaction zwischen den Natriumsalzen verläuft eine Zeit lang ohne die Mitwirkung der Kohlensäure, indessen sicher langsamer

als bei Gegenwart der letzteren und es ist zweifelhaft, ob sich der Procefs bis zu Ende abwickeln kann. Die Mengenverhältnisse der Salze und Kohlensäure deuten an, dafs die Reaction zuerst nach folgender Gleichung verläuft: $NaNO_2 + 2SO_3Na_2 + 3CO_2 + 2H_2O = (OH)N(SO_3Na)_2 + 3CO_3NaH$ und dafs darnach bis zu einem gewissen Grade die nachstehende Gleichung gilt: $(OH)N(SO_3Na)_2 + SO_3Na_2 + CO_2 = N(SO_3Na)_3 + CO_3NaH$.

J. Mensching und V. Meyer[1]) haben das Verhalten des *Phosphors*, *Arsens* und *Antimons* bei Weifsglühhitze untersucht, welche in dem schon früher[2]) beschriebenen Schmelzofen unter Mitwirkung eines kräftig wirkenden Windflügelgebläses hervorgebracht wurde, und welche mit Ihrem Pyrometer bestimmt 1437° betrug. Läfst man ein abgewogenes Stückchen *Antimon*, nachdem diese Temperatur erreicht und constant geworden war, in die mit reinem Stickstoff gefüllte Porcellanbirne fallen, so erfolgt ein langsames, etwa vier Minuten dauerndes Austreten von Gasblasen, was darauf hindeutete, dafs die angewandte Temperatur noch erheblich unter dem Siedepunkt des Antimons lag und dafs nur eine reichliche Verdampfung, keineswegs aber normale Vergasung stattfand. Die gefundene Dichte ergab im Mittel 12,4, während sich für Sb_4 die Dichte 16,50 berechnet. Aus diesen Bestimmungen geht unzweifelhaft hervor, dafs das Molekül des Antimons nicht wie beim Phosphor und Arsen aus 4 Atomen besteht, da schon bei unvollständiger Vergasung die erhaltene Dichte geringer ist, als der Formel Sb_4 entspricht. Auch beim *Phosphor* und *Arsen*[3]) ergaben die bei Weifsglühhitze vorgenommenen Dampfdichtebestimmungen, dafs die Dissociation eine sehr bedeutende ist.

Dichte des Phosphors	
berechnet für P_4	4,29
bei mäfsiger Rothglühhitze	4,16
bei beginnender Gelbgluth	3,85
bei heller Gelbgluth	3,72
bei Weifsgluth (1437°)	3,03

Dichte des Arsens	
berechnet für As_4	10,36
bei Rothgluth	10,38
bei beginnender Gelbgluth	9,67
bei heller Gelbgluth	9,30
bei ca. 1325°	7,61
bei Weifsgluth (1437°)	6,53

---

[1]) Ber. 1887, 1833; Ann. Chem. 240, 317 bis 326. — [2]) In der JB. f. 1886, 60, angeführten Abhandlung. — [3]) JB. f. 1881, 48.

Danach erleiden die Moleküle des Phosphors und Arsens eine beträchtliche *Dissociation*, ohne dafs eine Constanz bis jetzt erreicht wäre. — Auch *Wismuth* verdampft bei der Temperatur von 1437° in beträchtlicher Menge, jedoch bedeutend langsamer als Antimon. Die Bestimmungen mit *Auripigment* und *Realgar* gaben keine übereinstimmenden Resultate.

Nach B. Franke[1]) löst sich, wie schon Thénard[2]) fand, der *feste Phosphorwasserstoff* in weingeistigem Kali unter Wasserstoffentwickelung zu einer rothen Flüssigkeit auf, aus welcher durch eine schwache Säure *hydroxylirter Phosphorwasserstoff*, bisher für *Phosphoroxydhydrat*[3]) gehalten, abgeschieden wird. Zur Bereitung dieses Körpers, stellt man sich zunächst nach Rüdorff[4]) Halbjodphosphor, P_4J_2, dar, indem man Jod und Phosphor in entsprechenden Mengen Schwefelkohlenstoff löst und, die nach dem Abkühlen erhaltene, klare, bernsteingelbe Lösung von P_4J_2 in kleinen Mengen in kaltes Wasser einträgt und gut damit durchschüttelt. Das Wasser nimmt dabei eine goldgelbe Farbe an, während der Schwefelkohlenstoff farblos wird. Die goldgelbe Lösung wird nun von dem Schwefelkohlenstoff abgegossen und auf 80° erwärmt, wobei unter Entfärbung der Lösung sich gelbe Flocken abscheiden, die man durch Decantiren solange mit Wasser wäscht, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt, dann rasch filtrirt und im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid trocknet. Die Zersetzung von Halbjodphosphor mit Wasser geht nach folgender Gleichung von Statten: $2P_4J_2 + 9H_2O = P_4(OH)H . HJ + 4H_3PO_2 + 3HJ$. Das *jodwasserstoffreiche Salz*, $P_4(OH)H . HJ$, zerfällt beim Erwärmen in Jodwasserstoff und hydroxylirten Phosphorwasserstoff. Für die Richtigkeit dieser Gleichung spricht die Menge des hydroxylirten Phosphorwasserstoffs, welche gerade die Hälfte des angewandten Phosphors beträgt; ferner die Thatsache, dafs in der wässerigen Lösung neben Jodwasserstoff noch unterphosphorige Säure und etwas Phosphorsäure angetroffen wurde. Der erhaltene Körper zersetzt sich unter Wasser langsam, dagegen an der Luft, wenn er Wasser

[1]) J. pr. Chem. [2] 35, 341. — [2]) Ann. Chem. 55, 27. — [3]) Le Verrier, Ann. chim. phys. [2] 60, 175; Ann. Chem. 27, 167. — [4]) JB. f. 1866, 114.

enthält, ziemlich schnell in Phosphorwasserstoffgas, Phosphor und freie Phosphorsäure. Wahrscheinlich entsteht zuerst unterphosphorige Säure, die sich zu Phosphorsäure oxydirt: $3\,P_4(OH)H + 9\,H_2O = 6\,PO_2H_3 + 2\,PH_3 + 4\,P$ und $6\,PO_2H_3 + 12\,O = 6\,PO_4H_3$. Der frisch bereitete, hydroxylirte feste Phosphorwasserstoff färbt daher, wenn er einige Zeit an der Luft gelegen hat, blaues Lackmuspapier roth und es erklärt sich daraus, warum Le Verrier[1]) diesem Körper schwach saure Eigenschaften zuschrieb. Die Analyse wurde in der Art ausgeführt, dafs eine abgewogene Menge im Kohlensäurestrom erhitzt wurde. Dabei entstand nach der Gleichung: $15\,P_4(OH)H = 3\,P_2O_5 + 10\,PH_3 + 44\,P$, ein Gemenge von Phosphorsäure und rothem Phosphor, welches mit rauchender Salpetersäure oxydirt und in Phosphorsäure neben Phosphorwasserstoff übergeführt wurde. Die Differenz zwischen dem Rückstande und dem aus der Phosphorsäure berechneten Phosphor giebt das Gewicht des Sauerstoffs an, welcher in der angewandten Menge Substanz enthalten ist. Der Phosphorwasserstoff wird über verdünnter Kalilösung aufgefangen, und aus dem Volumen des als Phosphorwasserstoff angenommenen Gases Phosphor und Wasserstoff berechnet. Bezüglich der Zersetzung des *Phosphorwasserstoffgases* durch verdünnte Kalilauge giebt Er an, dafs unter äufserst lebhafter Reaction fester Phosphorwasserstoff abgeschieden wird, während sich das Gasvolumen um den vierten Theil vergröfsert. Das erhaltene Gas bestand aus reinem Wasserstoff. Löst man dagegen *festen Phosphorwasserstoff* in weingeistigem Kali, so bildet sich unter Wasserstoffentwickelung eine rothe Lösung: $P_4H_2 + KOH = P_4(OK)H + H_2$. Diese rothe Lösung kann man leicht durch eine schwache Säure zersetzen, wobei sich das betreffende Kaliumsalz der Säure bildet, während hydroxylirter fester Phosphorwasserstoff abgeschieden wird. Setzt man zu jener rothen Lösung Wasser, so entwickelt sich gasförmiger Phosphorwasserstoff und Phosphor scheidet sich ab, während unterphosphorigsaures Kalium in Lösung bleibt: $3\,P_4(OK)H + 6\,H_2O + 3\,KOH = 6\,KH_2PO_2 + P_4 + 2\,PH_3$. Den gebräuchlichen

[1]) Ann. Chem. 27, 167.

Darstellungsweisen des Phosphorwasserstoffs, PH_3, liegt die Bildung des Körpers $P_4(OK)H$ und analoger Salze, sowie die Zersetzung derselben zu Grunde, denn Phosphor vereinigt sich direct mit Kalihydrat, Natronhydrat, Kalkmilch etc. zu den Körpern $P_4(OK)H$, $P_4(ONa)H$, $P_8(O_2Ca)H_2$, die dann in der Wärme weiter in wasserstoffhaltigen Phosphorwasserstoff zerlegt werden. Der *hydroxylirte* feste *Phosphorwasserstoff* reagirt schwach alkalisch und löst sich in weingeistigem Kali ohne Wasserstoffentwickelung zu einer rothen Lösung, welche sich mit Wasser unter Ausscheidung von Phosphor und festem Phosphorwasserstoff zersetzt, während wasserstoffhaltiger Phosphorwasserstoff entweicht und Kaliumhypophosphit in der Lösung bleibt. Die Ausscheidung des festen Phosphorwasserstoffs hat seinen Grund in der Einwirkung des Kalihydrats auf den gasförmigen Phosphorwasserstoff. Der hydroxylirte feste Phosphorwasserstoff vereinigt sich mit Jodwasserstoff (S. 422) und Phosphorsäure zu Additionsproducten, die jedoch beim Erwärmen in ihre Bestandtheile zerfallen; auch eine Verbindung mit Schwefelwasserstoff scheint zu existiren. Er verpufft nicht wie fester Phosphorwasserstoff beim Erhitzen mit Kupferoxyd. Phosphorsäureanhydrid ist nicht im Stande, ihn unter Wasserentziehung zu zerlegen. Der gewöhnliche Phosphor verbindet sich mit Wasser direct im Sonnenlicht zu diesem *Oxyphosphorwasserstoff*, der sich bald an der Oberfläche röthlich weifs färbt, da er in rothen Phosphor, unterphosphorige Säure und gasförmigen Phosphorwasserstoff zerfällt. Löst man Phosphorstückchen, die sich mit einer solchen Kruste bedeckt haben, in Schwefelkohlenstoff, so bleibt als Hauptproduct hydroxylirter fester Phosphorwasserstoff zurück.

S. Skinner[1]) hat das Verhalten des *Phosphoniumchlorids*, sowie seiner Bestandtheile *Phosphorwasserstoff* und *Salzsäure*, in Bezug auf Temperatur, Volumen und Druck näher untersucht[2]). Der kritische Punkt des flüssigen *Phosphoniumchlorids* wurde bei 48° und unter 95 atm. beobachtet. Die Temperatur, bei welcher die Krystalle unter gewöhnlichem Druck sich bilden,

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 42, 283. — [2]) Vgl. Ogier, JB. f. 1879, 119; 1880, 113; van't Hoff, JB. f. 1885, 78.

liegt bei — 30°. Der *Phosphorwasserstoff*, PH_3, konnte leicht bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Druck von 30 atm. flüssig erhalten werden. Der kritische Zustand war mit dieser Flüssigkeit erreicht bei 54° und 70,5 atm., während beim Ammoniak dies noch nicht bei 130° und 115 atm. der Fall ist. Es ist dies in so fern ein unerwartetes Resultat, als der Eintritt eines weniger flüchtigen Elementes eine Steigerung der kritischen Temperatur einer Verbindung bewirkt. Er hat auch die Bildung eines krystallinischen *Hydrats des Phosphorwasserstoffs* beobachtet, wenn die Verflüssigung des Gases bei Gegenwart von Wasser vorgenommen wurde. Die Volumina, welche die verflüssigten Körper PH_4Cl, PH_3 und HCl in der Nähe ihres kritischen Punktes einnehmen, sind nahezu gleich. Er findet:

	Kritische Temperatur	Kritischer Druck	Volumen
PH_4Cl	48°	95 atm.	3,5
PH_3	54°	70,5 „	4,6
HCl	52°	86 „	3,7

Werden daher 4,6 Volumen von flüssigem Phosphorwasserstoff nahe der kritischen Temperatur mit 3,7 Volumina flüssiger Salzsäure von fast derselben Temperatur zusammengebracht, so tritt Verbindung unter Condensation auf ungefähr die Hälfte des Volumens ein. Es ist dies ein Fall einer Verbindung von Flüssigkeiten, die einem dem Gay-Lussac'schen ähnlichen Gesetze folgt.

E. Divers [1]) berichtete über einen Unfall, der sich beim Oeffnen einer mit *Phosphortrichlorid* gefüllten Flasche durch Explosion derselben zugetragen hat, und wodurch Er sich eine bedeutende Verwundung Seines rechten Auges zugezogen hat.

L. Amat [2]) hat die *Ammoniumphosphite* näher untersucht und besonders das bis jetzt noch nicht genauer bekannte *Monoammoniumphosphit*, $PO_3(NH_4)H_2$, in schönen Krystallen von vollständiger Reinheit erhalten. Man sättigt zu diesem Zwecke phosphorige Säure mit dem gleichen Aequivalent Ammoniak, was man leicht mit Hülfe von Methylorange erreichen kann, und verdampft diese Lösung soweit, bis ein herausgenommener Tropfen

[1]) Monit. scientif. [4] 1, 148. — [2]) Compt. rend. 105, 809.

zu krystallisiren beginnt. Man erhält beim Erkalten prächtige Krystalle, die man unter einer Glocke über Schwefelsäure abtropfen läfst und dann im Vacuum oder besser bei 100° trocknet. Es krystallisirt ohne Krystallwasser. Die Krystalle scheinen Prismen zu sein, welche dem monoklinen System angehören. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und zerfliefslich. 1 Thl. Wasser löst bei 0° 1,71 Thle., bei 14,5° 1,9 Thle., bei 31° 2,60 Thle. des Salzes. Bei 100° erleidet es keine Veränderung, es schmilzt gegen 123°, die Gegenwart einer geringen Menge Wasser erniedrigt jedoch den Schmelzpunkt sehr beträchtlich, das Salz beginnt dann Ammoniak zu entwickeln; bei 145° verliert es merklich die Hälfte, ohne dafs der geringste Geruch nach Phosphorwasserstoff wahrzunehmen wäre. Beim Erkalten erhält man eine gummiartige Masse, in welcher manchmal einige krystallinische Schuppen auftreten. Bei noch höherer Temperatur entwickelt sich aufser Ammoniak auch noch Phosphorwasserstoff und es bleibt Phosphorsäure als Rückstand. Man kann dieses Phosphit auch leicht mittelst des Diammoniumphosphits (s. u.) erhalten, indem man dieses auf 100° erhitzt, oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in trockenem Vacuum verweilen läfst. Die Krystalle verwittern rasch und nach einigen Tagen ist die Umwandlung in das Monoammoniumphosphit vollendet. Läfst man umgekehrt einen Strom von Ammoniak über das Monoammoniumphosphit streichen, so wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht merkbar aufgenommen, bei 80 bis 100° ist jedoch die Absorption eine sehr rasche und man erhält *Diammoniumphosphit* als weifses Pulver. Entsprechende Salze des Kaliums oder Natriums konnte Er bis jetzt noch nicht erhalten.

Mats Weibull[1]) hält die von Völcker[2]) aufgestellte *Apatitformel* für unwahrscheinlich, da Dünnschliffe der canadischen Apatite unter dem Mikroskop zahlreiche Einschlüsse erkennen liefsen, die norwegischen Apatite sich zwar frei von solchen erwiesen, aber durch und durch trüb und geäzt erschienen, was eine beginnende Metamorphose dieser Apatite anzudeuten scheint.

---

[1]) Ber. 1887, 1525. — [2]) JB. f. 1883, 1866.

Da nun innerhalb des Apatitmoleküls der Complex CaCl am leichtesten angegriffen wird, so ist es wohl wahrscheinlich, dafs das Resultat dieser Veränderung ein Verlust von Chlor und Eintritt eines anderen Radicals (Kohlensäure, Kieselsäure, Hydroxyl) sein wird. Als Beitrag zur Lösung dieser Frage erwähnt Er die Analyse eines *Manganapatits* aus Westana in Schonen, welche mit unter dem Mikroskop geprüftem Material ausgeführt wurde. Dieser Apatit kommt zum Theil in derben, rothbraunen Massen, theils spärlich in Krystallen oder Körnern, in Pyrophyllit eingewachsen vor. Wohlausgebildete Krystallflächen finden sich selten. Die Farbe ist blafsgrün, mehr oder weniger durchscheinend, das spec. Gewicht 3,225 bei 17°. Der Apatit enthielt CaO 50,12 Proc., MnO 5,95 Proc., P_2O_5 42,04 Proc., Fluor 3,64 bis 3,84 Proc., Chlor Spuren, was genau der Formel $[Ca(Mn)]_5 P_3 O_{12} F$ entspricht.

Kosmann[1]) hat über die Constitution des *vierbasisch phosphorsauren Calciums* Betrachtungen angestellt. Nach Ihm ist das die Verbindung zweier Phosphorsäurereste im Tricalciumphosphat vermittelnde Calciumatom im Tetracalciumphosphat ersetzt durch zwei Calciumatome, welche unter sich durch ein Atom Sauerstoff verbunden sind. Hieraus erklärt sich nach Ihm die wirksame Rolle des Tetraphosphats beim Thomasprocefs. Dieses Sauerstoffatom dient zur Oxydation des Phosphors im Phosphoreisen zu Phosphorsäure, durch deren Aufnahme das Tetraphosphat in Triphosphat zurückgeführt werden würde, wenn nicht Calcium aufs Neue aufgenommen würde. Man mufs daher annehmen, dafs vorübergehend und wiederholt Reductionen von Kalkerde zu Calcium eintreten, und dafs in dem Schlackenbad unter Mitwirkung des Gebläsewindes eine wechselseitige Zersetzung und Rückbildung des Tetracalciumphosphats stattfindet, vermöge dessen sich die allmähliche Umwandlung der gesammten Schlackenmenge und die Umsetzung des Phosphoreisens zu metallischem Eisen vollzieht.

A. Joly[2]) hat das intermediäre Product näher untersucht, welches sich bei der Umwandlung des beim Fällen einer Chlorstrontiumlösung mit Natriumphosphat zunächst auftretenden

[1]) Chem. Centr. 1887, 381. Ausz. aus Stahl und Eisen 7, 171. — [2]) Compt. rend. 104, 905.

gallertartigen Niederschlages in ein krystallinisches Product bildet, ehe die dritte Umwandlung in das krystallinische *Distrontiumsulfat*[1]) stattfindet. Da diese beiden Phasen der Reaction scharf von einander getrennt sind, so kann man, wenn das Thermometer stationär geworden ist, dieses krystallisirte Product isoliren. Dasselbe bildet kleine würfelförmige, in kaltem Wasser kaum lösliche Kryställchen, die von demselben nicht weiter verändert werden. Es besteht aus einem *Doppelphosphat des Natriums und Strontiums*, $PO_4SrNa.9H_2O$. Die Bildung eines solchen Körpers erklärt die saure Reaction der Flüssigkeit; war die Fällung vollständig, so hat man: $2PO_4Na_2H + 2SrCl_2 = PO_4SrNa + PO_4NaH_2 + 2NaCl + SrCl_2$. Setzt man nun, ohne die Flüssigkeit vom Niederschlag zu trennen, etwas Phenolphtaleïn und Normalnatronlauge hinzu, so erhält man einen gallertigen Niederschlag, welcher rasch krystallinisch wird, und wenn die eintretende Färbung des Phenolphtaleïns die Gegenwart von überschüssigem Alkali anzeigt, hat man 2 NaOH verbraucht, die Lösung enthält nur noch Chlornatrium und das Gewicht des gesammelten Niederschlages entspricht der Gleichung: $PO_4Na_3 + SrCl_2 = PO_4NaSr + 2NaCl$. Das unter diesen Bedingungen erhaltene Salz verändert sich auch in Gegenwart der Flüssigkeit oder beim Waschen mit Wasser nicht mehr. Die *Bildungswärme* (Säure und Basen gelöst) ist für $PO_4SrNa.9H_2O$ bei 10° . . . 50,4 cal. Es ist jetzt möglich, den Mechanismus der auf einander folgenden Reactionen besser zu präcisiren, als es früher der Fall war. Im Augenblick, wo sich der Niederschlag des Doppelphosphats gebildet hat, enthält die Lösung Mononatriumphosphat und Chlorstrontium. Nach früheren[2]) Beobachtungen wirken aber Mononatriumphosphat und die Chloride der Erdalkalimetalle zuerst nicht auf einander ein; erst nach einiger Zeit, besonders beim starken Reiben der Gefäfswände, bildet sich ein krystallinischer Niederschlag eines Dimetallphosphats, während zu gleicher Zeit Säure in Freiheit gesetzt wird. Die freie Säure wirkt aber in dem vorliegenden Falle auf das gefällte Doppelphosphat, dasselbe

---

[1]) JB. f. 1886, 356. — [2]) JB. f. 1883, 315.

in Mononatriumphosphat und Distrontiumphosphat verwandelnd, und so geht die Reaction weiter, bis die Fällung des Distrontiumphosphats eine vollständige ist. Umgekehrt kann man, wenn die Umwandlung in das Dimetallphosphat eine nahezu vollständige ist, zu dem Doppelsalz gelangen, wenn man zu der schwach sauren Flüssigkeit tropfenweise Natronlösung hinzufügt. Jeder Tropfen des Alkali's verursacht eine gallertartige Fällung, die rasch krystallinisch wird, und die zuerst alkalisch reagirende Flüssigkeit wird wieder durch die Einwirkung auf das Distrontiumphosphat neutral, so lange noch von letzterem vorhanden ist. — *Natriumstrontiumarseniat* von der analogen Zusammensetzung kann in großen Krystallen erhalten werden. Gießt man zu einer Lösung von Dinatriumarseniat (1 Mol. in 6 Liter) eine Lösung von Chlorstrontium (1 Mol. in 1 Liter), so erhält man zuerst keinen Niederschlag, die Flüssigkeit bleibt alkalisch gegen Lackmus, und eine Temperaturänderung tritt nicht ein. Nach einiger Zeit, besonders beim Reiben der Gefäßwände, sieht man einen krystallinischen Niederschlag erscheinen, welcher sich langsam vermehrt, zugleich wird die Lösung sauer gegen Lackmus. Wenn man jedoch, statt die Krystallisation zu beschleunigen, die Mischung sich selbst überläßt, so erhält man große, würfelförmige Krystalle von der Zusammensetzung $AsO_4NaSr . 18 H_2O$. Die Fällung ist nicht vollständig, sie wird es erst, wenn man Natronhydrat hinzufügt. Die bei dieser Reaction sich entwickelnde *Wärme* beträgt 50,2 cal. In Berührung mit der sauren Flüssigkeit, worin sich das Doppelsalz gebildet hat, erleidet es keine weitere Veränderung, was damit zusammenhängt, daß, wie man leicht nachweisen kann, Mononatriumarseniat und Chlorstrontium bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander reagiren. Erst gegen 60° trübt sich die Flüssigkeit und scheidet ein krystallinisches Pulver von Distrontiumarseniat ab. Das Studium der Erscheinungen, welche die Fällung des *phosphorsauren* und *arsensauren Calciums* begleiten, scheint ebenfalls auf die Bildung solcher Doppelsalze hinzuweisen. Dagegen ist die Fällung des *Dibaryumphosphats* und *-arseniats* eine so rasche, daß es nicht möglich ist, die Bildung eines Doppelsalzes wahrzunehmen.

A. Villiers[1]) hat beobachtet, daſs beim Fällen von Chlorbaryum mit phosphorsaurem Natron die Lösung sauer reagirt, und daſs man nach und nach erhebliche Mengen von Barytwasser hinzufügen kann, bis eine dauernde Neutralität erreicht ist. Der Niederschlag, den man hierbei schlieſslich erhält, besteht aus einem *Natriumbaryumphosphat*, PO_4BaNa, das schon von Schulten[2]) im krystallisirten und wasserhaltigen Zustand durch die Einwirkung von Natriumphosphat auf eine Mischung von Natriumsilicat und Barytwasser erhalten worden ist. Dasselbe bildet sich auch im amorphen Zustande einfach durch die Einwirkung von Barytwasser auf Natriumphosphat; der hierbei erhaltene Niederschlag enthält 10 bis 11 Proc. Natron. Um das Tribaryumphosphat auf diese Weise zu erhalten, ist es nöthig, einen groſsen Ueberschuſs von Barytwasser anzuwenden, und die Natriumphosphatlösung in die Barytlösung zu gieſsen. Das Doppelphosphat scheint sich selbst in kleiner Menge bei der Umsetzung von Trinatriumphosphat mit Chlorbaryum zu bilden, denn der erhaltene Niederschlag ist stets natronhaltig und enthält weniger Baryt als der Formel $(PO_4)_2Ba_3$ entspricht. Das auf die erstere Weise erhaltene reine Natriumbaryumphosphat zeigt sich unter dem Mikroskop in Form abgerundeter Körner, an welchen selbst die stärksten Vergröſserungen keine Krystallflächen erkennen lassen. Von kaltem Wasser wird es nicht merkbar angegriffen; beim Kochen mit Wasser wird es unter Entziehung von Natron zersetzt. Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, daſs man eine freie Säure neben Dinatriumphosphat mittelst *Barytwasser* nicht titriren kann, auch wenn man sich als Indicator des Phenolphtaleïns bedient.

A. Geuther[3]) hat durch Zersetzung eines Gemenges von 3 Mol. Phosphortrichlorid und 2 Mol. Arsentrichlorid eine beträchtliche Menge eines amorphen, braunschwarzen *Arsens* erhalten, das bei einem specifischen Gewicht von nur 3,70 bei 15° sich als eine neue Modification des *amorphen Arsens* zu erkennen giebt und möglicherweise eine dichtere Art des schon von

[1]) Compt. rend. 104. 1103. — [2]) JB. f. 1883, 349. — [3]) Ann. Chem. 240, 208 bis 225.

Bettendorf[1]) beobachteten gelben Arsens ist. Die specifischen Gewichte der drei verschiedenen Arsenmodificationen[2]) 3,70 für das braunschwarze amorphe, 4,71 für das schwarze amorphe, 5,73 für das stahlfarbene glänzende, krystallisirte, verhalten sich nahezu wie 4 : 5 : 6. Die Molekularformel des braunschwarzen Arsens würde also As_4, die des schwarzen, amorphen Arsens As_5 und diejenige des krystallisirten Arsens As_6 oder ein einfaches Multiplum dieser Gröfsen sein. Unter Annahme von fünfwerthigem Arsen giebt Er einige Schemata, welche die Constitution dieser verschiedenen Modificationen versinnlichen sollen, und auf welche hier nur verwiesen werden kann. Bezüglich der Veränderung, welche das *krystallisirte Arsen* an der Luft erleidet, und welche bekanntlich in dem einer Bildung von Suboxyd zugeschriebenen Matt- und Schwarzwerden besteht, weist Er nach, dafs diese Annahme eine irrige ist. Reibt man frisch sublimirtes, stahlfarbenes, krystallisirtes Arsen rasch in einem Achatmörser zu möglichst feinem Pulver zusammen, so beobachtet man beim Stehen an der Luft eine durch Sauerstoffaufnahme bedingte Gewichtszunahme, und wird dieses Zerreiben an der Luft während des Tages mehrmals wiederholt, so findet man, dafs diese Sauerstoffaufnahme nur anfänglich rasch, später aber immer weniger und schliefslich gar nicht mehr stattfindet. Behandelt man das Product nun mit heifsem Wasser so lange, bis alle arsenige Säure in Lösung gegangen ist, so nimmt dasselbe nach dem Trocknen im Vacuum, sobald es wieder der Luft ausgesetzt wird, von Neuem in ganz entsprechender Weise Sauerstoff auf, und dies geht bei gleicher Behandlung so lange fort, bis alles Arsen zu Arsenigsäureanhydrid oxydirt worden ist. Dafs ein Arsensuboxyd nicht entsteht, lehrt die Analyse des letzten Restes von unoxydirt gebliebener Substanz, welche nichts anderes als reines Arsen ist. Die bei der Oxydation des stahlfarbenen, krystallisirten Arsens auftretende schwarze Farbe ist nur eine Folge der durch partielle Oxydation zerstörten, krystallinischen Structur, beruht aber nicht auf einer Zustandsänderung des Arsens, denn seine Oxy-

[1]) JB. f. 1867, 252. — [2]) Vgl. Engel, JB. f. 1883, 330.

dationsfähigkeit an der Luft bleibt dieselbe. — Dafs das *Realgar* kein selbstständiges saures Sulfid des Arsens ist, geht aus den Beobachtungen von Nilson[1]) hervor, nach welchen bei der Einwirkung von Natriumsulfid sich eine Lösung von Natriumsulfarseniat bildet, während ein brauner Rückstand hinterbleibt, in dem sich der anfangs noch beträchtliche Gehalt von Schwefel durch erneute Behandlung von Natriumsulfid immer mehr und mehr vermindert, bis schliefslich nur noch reines Arsen hinterbleibt. Diese Operation kann man in offenen Gefäfsen nicht ausführen, weil sich das Arsen durch den Zutritt des Sauerstoffs der Luft in der alkalischen Flüssigkeit löst, wohl hauptsächlich in Folge der durch die Einwirkung des Sauerstoffs bewirkten Polysulfidbildung und der dadurch bedingten Lösung des Arsens zu Sulfosalz. Die Analyse der durch die Einwirkung von Natriumsulfidlösung auf das Realgar erzeugten *Natriumsulfarseniats* ergab einen etwas höheren Wassergehalt als gewöhnlich für dasselbe angenommen wird, nämlich 8 Mol. statt $7^1/_2$. Die Zusammensetzung des Salzes entsprach der Formel $AsS_4Na_3 . 8H_2O$. Läfst man an Stelle von Natriummonosulfid Natriumhydroxyd auf fein gepulvertes Realgar einwirken, so findet eine ganz ähnliche Veränderung des letzteren statt, nur entsteht hierbei das neutrale Natriumsalz einer aus 3 Schwefel und 2 Sauerstoff bestehenden *Thioarsensäure*, $As_2S_3O_2$, nämlich das Salz $As_2O_2S_3 . . 3Na_2O . 24H_2O$. Wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, bildet es farblose, sehr leicht lösliche Nadeln. Vollkommen rein wird es erhalten, wenn man seine concentrirte Lösung so lange mit Alkohol versetzt, bis eben die Ausscheidung von Salz beginnen will, und dann in der Kälte auskrystallisiren läfst. Man erhält es so in Form von langen, farblosen, dünnen Nadeln; das bei der Behandlung mit Natronhydrat zurückbleibende Pulver besteht, nach wiederholter Behandlung mit Natronlauge im verschlossenen Rohre, gleichfalls aus Arsen.

Des Cloiseaux[2]) hat die prismatische, *arsenige Säure* sehr genau krystallographisch und optisch untersucht und daraus ihre Zugehörigkeit zum monoklinen System abgeleitet.

---

[1]) JB. f. 1871, 254. — [2]) Compt. rend. 105, 96.

H. Lescoeur[1]) hat über den *Wassergehalt des Natriumarseniats*, Na_2HAsO_4, Untersuchungen angestellt. Derselbe entspricht nicht immer einem Gehalt von 40,8 Proc. gleich $7^1/_2$ Mol., wie sich aus verschiedenen Analysen des käuflichen Salzes, sowie aus den Angaben der Lehrbücher ergiebt. Er zeigte nun, dafs ein Salz mit $7^1/_2$ Mol. Wasser bei + 5 bis 8° Wasserdampf aufnehmen kann, ohne feucht zu erscheinen und dafs auch die Salze, die bei niederer Temperatur (unter 23°) krystallisiren, wasserreicher sind. Dieselben verwittern jedoch sehr rasch, während das Salz mit $7^1/_2$ Mol. Wasser weder verwittert, noch zerfliefslich ist. Um ein Präparat von constantem, immer gleichem Wassergehalt zu haben, ist es nur nöthig, das krystallisirte Salz in fein zerriebenem Zustande an freier Luft bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

K. Preis und B. Raymann[2]) haben die *Zersetzung von Natriumthioarseniat durch Silbernitrat* näher untersucht und gefunden, dafs die Einwirkung eine verschiedene ist, je nachdem dieselbe durch das Silbersalz allein oder unter gleichzeitigem Säurezusatz, oder in ammoniakalischer Lösung vor sich geht. Im letzteren Falle entsteht ausschliefslich das Arseniat und Schwefelsilber, sonst auch theilweise Arsenit, und zwar um so mehr, je mehr freie Säure zugegen ist. Da die Reaction momentan verläuft, so ist die Bildung von arseniger Säure durch etwaige Reduction ausgeschlossen, vielmehr ist das Entstehen auf thermische Ursachen zurückzuführen. Die Arsensäure ist eine starke Säure, deren thermischer Effect dem der stärksten Säuren vergleichbar ist, während Arsentrioxyd schwach saure, ja sogar in gewisser Beziehung basische Eigenschaften besitzt. Die Gegenwart von Ammoniak mufs daher die Bildung von Arsensäure, die Gegenwart von Säuren dagegen die von Arsentrioxyd veranlassen. Für diese Auffassung spricht auch das Verhalten des *Silbernitrats gegen Arsenwasserstoff*. Beim Einleiten des Gases in eine neutrale Silberlösung entsteht arsenige Säure, ist aber die Silber-

[1]) Bull. soc. chim. [2] 47, 755; Compt. rend. 104, 1171. — [2]) Chem. Centr. 1887, 32; Ausz. aus Listy Chem. 11, 34 (Prag); Bull. soc. chim. [2] 47, 892.

lösung ammoniakalisch, so entsteht Arsensäure: $AsH_3 + 8\,AgNO_3 + 4\,H_2O = 8\,Ag + 8\,HNO_3 + H_3AsO_4$.

B. Brauner und F. Tomicek[1]) haben die *Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Arsensäurelösungen* näher untersucht, um den zwischen den Angaben von Berzelius[2]) und Bunsen[3]) einerseits, sowie von Wackenroder, Ludwig[4]) und H. Rose[5]) andererseits bestehenden Widerspruch aufzuklären. Aus einer grofsen Zahl ausgeführter Versuche ergaben sich folgende Resultate: Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässerige Arsensäure oder saure Lösungen arsensaurer Salze wird unter sonst gleichen Umständen: 1) desto mehr *Arsenpentasulfid* gebildet: a) je gröfser die Menge anwesender Salzsäure, b) je gröfser die Menge von Schwefelwasserstoff, c) je niedriger die Temperatur; 2) desto mehr *Arsentrisulfid* (neben freiem Schwefel) gebildet: a) je geringer die Menge anwesender Salzsäure, b) je geringer die Menge von Schwefelwasserstoff, c) je höher die Temperatur ist. 3) Freie Arsensäure, besonders bei Gegenwart von Salmiak, wird leichter reducirt als die saure Lösung eines Arseniats. 4) Das zweite Extrem, d. h. vollständige Bildung von Arsentrisulfid, wird sich weniger leicht, wenn überhaupt, erreichen lassen im Vergleich zum ersten Extrem, d. h. vollständige Bildung von Pentasulfid. Die Angabe von Berzelius[2]), dafs aus wässerigen Arsensäurelösungen durch Schwefelwasserstoff das Arsenpentasulfid gefällt wird, ist nur in qualitativer Hinsicht, d. h. nur insofern richtig, als die Reaction der Hauptsache nach in diesem Sinne verläuft, wenn keine fremden Substanzen zugegen sind. Sie ist vollkommen richtig, wenn salzsaure Lösungen von Arsensäure oder arsensauren Salzen in Betracht gezogen werden. Die Angabe von Wackenroder und H. Ludwig[4]) ist nur in Bezug auf die zwischen Arsensäure und Schwefelwasserstoff verlaufende Nebenreaction richtig. Beide haben übersehen, dafs das, was Sie für Schwefel hielten, Arsenpentasulfid war. Die Angabe von Rose[5]), dafs bei kurzer Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine wässerige Lösung von Arsensäure die letztere theil-

[1]) Monatsh. d. Chem. 8, 607 bis 625. — [2]) Ann. Phys. [1] 7, 2. — [3]) JB. f. 1878, 1051. — [4]) Arch. Pharm. [2] 147, 32. — [5]) JB. f. 1859, 187.

weise zu arseniger Säure reducirt werde, ist richtig. Rose übersah nur, dafs sein milchig sich ausscheidender Schwefel der Hauptsache nach aus (colloidalem) Arsenpentasulfid bestand.

R. Schneider [1]) hat in Fortsetzung Seiner [2]) Versuche das *Verhalten des Jods zum Dreifach-Schwefelarsen* näher untersucht und zwei neue Arsenverbindungen dargestellt. Das natürliche Schwefelarsen (Auripigment) erfährt selbst bei längerer Berührung einer Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff keine Zersetzung; künstlich dargestelltes, besonders das durch Fällen mit Schwefelwasserstoff erhaltene, wird von einer solchen Jodlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen und mit Leichtigkeit vollständig zersetzt, resp. gelöst. Eine ähnliche Abweichung im Verhalten gegen Jod hat Er [3]) schon früher beim Musivgold und dem gefällten Zinndisulfid nachgewiesen. Die Einwirkung des Jods auf das Dreifach-Schwefelarsen ist ganz analog derjenigen auf das Realgar. Sie verläuft nach folgender Gleichung: $As_2S_3 + 6J = 2AsJ_3 + 3S$. Soll *Auripigment* von Jod zersetzt werden, so ist dazu die Anwendung einer höheren Temperatur erforderlich. Wird ein inniges Gemenge von 1 As_2S_3 und 6 J in einem langhalsigen, verschlossenen Glaskolben erhitzt, so tritt schon bei Wasserbadwärme Erweichung ein, völlige Verflüssigung erst dann, wenn man direct mit einer kleinen Flamme erwärmt. Eine durch längeres Schmelzen vollkommen homogen erhaltene Schmelze erstarrt beim Erkalten zu einer licht mennigrothen, undeutlich krystallinischen Masse, die sich so gut wie vollständig in Schwefelkohlenstoff mit gelbbrauner Farbe auflöst. Die Lösung giebt beim Krystallisiren anfangs Krystalle von Jodarsen, später solche von Jodarsen und Schwefel. Im Wesentlichen verläuft daher auch hier die Reaction gemäfs der obigen Gleichung. Beim Erhitzen der Schmelze, bis zum Sieden, tritt jedoch, indem die Reaction einen rückläufigen Gang annimmt, freies Jod in reichlicher Menge auf. Doch wird nicht die ganze Masse von dieser Reaction getroffen, sondern eine erhebliche Menge Jodarsen

[1]) J. pr. Chem. [2] 36, 498 bis 515. — [2]) JB. f. 1881, 197. — [3]) JB. f. 1860, 186.

entzieht sich der Zersetzung und bleibt theils im Rückstande, theils verflüchtigt es sich mit dem Jod. Unterbricht man das Erhitzen, wenn keine dunklen Dämpfe mehr auftreten, so erscheint der Rückstand als eine rothbraune Flüssigkeit, die allmählich zu einer amorphen, glasartigen, spröden Masse von dunkelrubinrother Farbe erstarrt, welche zum gröſseren Theil aus Schwefelarsen, zum kleineren Theil aus unzersetztem Jodarsen besteht. Gegenversuche, mit innigen Gemengen von Jodarsen und Schwefel angestellt, ergaben, daſs hier ganz dieselben Erscheinungen auftreten, und sind demnach eine weitere Bestätigung dafür, daſs, während As_2S_3 und $6J$ sich bei mäſsiger Temperatur in $2AsJ_3$ und S_3 umsetzen, diese Producte bei weiter gesteigerter Hitze theilweise eine reciproke Zersetzung erfahren. In welcher Form sich in den oben besprochenen Destillaten der relativ geringe Gehalt an Schwefel vorfindet, ist schwer zu sagen, und läſst sich auf experimentellem Wege, da sowohl durch Destillation als durch Lösungsmittel der etwa vorhandene Jodschwefel eine Zersetzung erfährt, kaum mit völliger Sicherheit entscheiden. Die besten Erfolge lieſsen sich, da die Verbindungen des Jods mit dem Schwefel verhältniſsmäſsig leicht und weit leichter schmelzbar sind, als Jod und Jodarsen, von Saigerungsversuchen erwarten. Solche haben denn auch, wenngleich nicht zur Isolirung eines Jodschwefels von constanter Zusammensetzung, so doch zur Abscheidung einer neuen und interessanten Verbindung geführt, die *Schwefelhexajodid* als wesentlichen Bestandtheil enthielt. Unterwirft man das erwähnte jodreiche Destillat im dicht verschlossenen, unter einem Winkel von 20° geneigt liegenden Glasrohr, dessen innere Wand auf dem unteren Viertel von Beschickung frei gehalten wird, bei vorsichtig gesteigerter Temperatur im Wasserbade, der Saigerung, so schmilzt — unter Hinterlassung eines aus Jod und Jodarsen bestehenden Rückstandes — gegen 72° ein nicht unbedeutender Theil der Masse aus, sich als dunkelbraunschwarze Flüssigkeit am Boden des Rohres ansammelnd. Die Analysen ergeben, daſs dieselbe Jod und Schwefel im Verhältniſs von 6 : 1 und auſserdem noch eine sehr erhebliche, über 50 Proc. betragende Menge

Jodarsen enthält. Durch vorsichtiges Erhitzen auf den Schmelzpunkt, bis das überschüssige, noch beigemengte freie Jod in den kälteren Theil der Röhre sublimirt ist, was man an der sichtbaren Abnahme der Joddämpfe erkennt, erhält man die Verbindung rein von der einfachen Zusammensetzung $2 AsJ_3 . SJ_6$. Dafs in diesem *Arsenjodid-Schwefelhexajodid* eine wahre chemische Verbindung und nicht etwa nur ein Gemisch der beiden näheren Bestandtheile vorliegt, dafür spricht aufser dem einfachen stöchiometrischen Verhältnifs auch noch der überraschend niedrige Schmelzpunkt von 72°, der etwa 64° unter dem Schmelzpunkt des Jodarsens (gegen 136°) und etwa 28° unter dem des Schwefelhexajodids (gegen 100°) liegt. Die neue Verbindung läfst sich auch auf synthetischem Wege mit Leichtigkeit erhalten. Es ist eine völlig homogene, krystallinisch grofsblätterige, ziemlich harte und spröde Masse von schwarzgrauer Farbe und mattem Glanz, beim Zerreiben ein rothbraunes Pulver gebend, das indefs an der Luft in Folge von Verflüchtigung des Jods sehr bald eine hellmohnrothe Farbe annimmt und dann ein Gemenge von Jodarsen mit wenig Schwefel darstellt. Das dieser Verbindung zu Grunde liegende Schwefelhexajodid wurde schon von Landolt [1]) beim Verdunsten einer Auflösung von Jod und Schwefel in Schwefelkohlenstoff bei niedriger Temperatur erhalten und von G. vom Rath [1]) krystallographisch untersucht. Bezüglich Seiner [2]) früheren Versuche über die Einwirkung des *Jods* auf *Schwefelarsen* haben wiederholte Beobachtungen ergeben, dafs beim Zusammenschmelzen von Schwefelarsen und Jod im Verhältnifs von $As_2S_3 : 4 J$ das Jod sich nur mit $^2/_3$ des angewandten Schwefelarsens in Jodarsen und Schwefel umsetzt, während $^1/_3$ des Schwefelarsens unangegriffen bleibt und als solches vom schmelzenden Jodarsen gelöst wird. Die Reaction verläuft demnach nach der Gleichung: $3 As_2S_3 + 12 J = 4 AsJ_3 + 6 S + As_2S_3$. Jodschwefel findet sich nicht unter den Producten der Reaction. Wird bei diesen Versuchen künstliches Schwefelarsen angewendet, welches nicht selten arsenige Säure enthält, so hinter-

---

[1]) JB. f. 1860. 94; vergl. Lamers, JB. f. 1861, 137. — [2]) JB. f. 1881, 197.

läfst die Schmelze bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff ein blafsgelbes, abfärbendes, unter dem Mikroskop undeutlich krystallinisches Pulver, das auch in einem grofsen Ueberschufs von Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, und nach der Analyse aus einem *Arsenoxyjodosulfuret*, $As_{13}J_9S_6O_9 = 2As_2S_3 . 3(AsJ_3 . As_2O_3)$, besteht. In kleiner Menge wird diese Verbindung auch gebildet, wenn man Jodarsen und Schwefelarsen im offenen Kolben bei freiem Luftzutritt einige Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt und die flüssige Masse häufiger in dünner Schicht an der inneren Gefäfswand ausbreitet. Es erklärt sich dies dadurch, dafs das Jodarsen, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, ziemlich begierig Sauerstoff aufnimmt, wobei unter Freiwerden von Jod arsenige Säure gebildet wird. Auch die Lösung des Jodarsens in Schwefelkohlenstoff nimmt an der Luft schnell Sauerstoff auf, und färbt sich durch ausscheidendes Jod dunkel. Das Arsenoxyjodosulfuret ist an der Luft beständig und giebt beim Erhitzen ohne zu schmelzen ein Sublimat zunächst von Jodarsen, dann von arseniger Säure, zuletzt von Schwefelarsen. Von kaltem Wasser wird es kaum angegriffen, heifses zieht Jodarsen aus. Auch Salzsäure entzieht Jodarsen und arsenige Säure. Von Salpetersäure wird die Verbindung vollständig zersetzt.

G. v. Knorre und P. Olschewsky [1]) haben bei Fortsetzung Ihrer [2]) Untersuchungen über die *antimonsauren Salze* auch das *körnige antimonsaure Kalium* nach den Angaben von Fremy [3]), Brunner [4]) und Reynoso [5]) darzustellen versucht. Nach der ersten Methode von Fremy schmilzt man Antimonsäure oder gummiartiges, antimonsaures Kali mit dem dreifachen Gewicht Aetzkali zusammen, bis sich die Masse in Wasser auflöst. Beim Eindampfen dieser Lösung entstehen warzige Krystalle eines zerfliefslichen Salzes, $K_4Sb_2O_7$, das, mit kaltem Wasser behandelt, ein körniges antimonsaures Kali, $K_2Sb_2O_6 . 7H_2O$, abscheiden soll. Ihre Versuche, ein solches Salz zu erhalten, waren jedoch erfolglos. Die beim Eindampfen der alkalischen Lösung erhaltene zerfliefsliche Masse

---

[1]) Ber. 1887, 3043. — [2]) JB. f. 1885, 556. — [3]) J. pr. Chem. [1] **34**, 390; JB. f. 1847 u. 1848, 428. — [4]) JB. f. 1861, 266. — [5]) JB. f. 1851, 352.

löste sich in kaltem Wasser bis auf einen geringen, in kleinen glänzenden Flitterchen (mikroskopische Octaëder) sich ausscheidenden Rückstand, welcher aus antimonsaurem Silber bestand, auf. Die alkaliche Lösung gab mit Natriumacetat flockige Niederschläge; kochte man dieselbe aber vorher auf und setzte nach dem Erkalten Natriumacetat hinzu, so zeigte der Niederschlag krystallinische Beschaffenheit. Es liegt daher die Vermuthung nahe, dafs in der ursprünglichen Lösung eine andere Modification des antimonsauren Kali's vorhanden sei. Versetzt man diese Lösung nach Entfernung des Silberantimoniats mit $^1/_2$ Vol. starkem Alkohol, so scheidet die sofort milchig getrübte Flüssigkeit zunächst an den Wandungen des Gefäfses kleine, glänzende Kügelchen aus, die sich zu einer harzartigen, zusammenhängenden Masse vereinigen, die nach dem Waschen mit Alkohol weifs und undurchsichtig, sowie nach längerem Trocknen im Exsiccator fest und leicht pulverisirbar wird. In Wasser löst sich dieses Product langsam aber reichlich auf, und die Lösung giebt mit Natriumacetat Flocken, die in viel Wasser wieder löslich sind. Kocht man die Lösung, so fällt das krystallinische Natriumsalz aus. Auch durch 24 stündiges Stehen der verdünnten Lösung tritt eine Zersetzung ein, denn nun entsteht der krystallinische Niederschlag sofort. Das Verhältnifs von $K_2O : Sb_2O_5$ ist wie beim gummiartigen Salz 1 : 0,96, der Wassergehalt etwas weniger als 3 Mol. Die Existenz eines *zerfliesslichen Salzes*, $K_4Sb_2O_7$, bezweifeln Sie. Dasselbe dürfte als ein Gemenge von Kaliumantimoniat mit freiem Kali zu betrachten sein. Die Nichtexistenz dieses Salzes ergiebt sich auch aus folgendem Versuch. Nach Rieckher[1]) bildet sich antimonsaures Kali, wenn man *Antimonpentasulfid* mit Kalilauge kocht, und die entstehende Lösung von antimonsaurem und sulfantimonsaurem Kali so lange kochend mit Kupferhydroxyd versetzt, bis aller Schwefel entfernt ist. Bei der Ausführung dieser Methode wurde beobachtet, dafs sich im Filtrat vom Schwefelkupfer nach einigem Stehen antimonsaures Kupfer ausschied, beim Eindampfen erfolgte dann die Abschei-

[1]) JB. f. 1857, 209.

dung einer warzigen, weifsen Masse, welche nach dem Abgiefsen der Mutterlauge mit wenig kaltem Wasser behandelt wurde, worin sie sich fast ganz auflöste. Der zurückbleibende Rest, auf poröses Porcellan gebracht, zerflofs an der Luft, wurde darauf fest und bildete schliefslich eine durchscheinende, gummiartige, zersprungene Masse, welche $K_2O : Sb_2O_5$ wie 1 : 1,01 enthielt. Die zweite von Fremy [1]) benutzte Methode besteht darin, dafs man eine wässerige Lösung von gummiartigem Salz unter Zusatz einiger Stückchen Aetzkali bis zur Krystallbildung verdampft, erkalten läfst und dann die Mutterlauge von dem reichlich ausgeschiedenen Salz abgiefst und dasselbe auf unglasirtem Porcellan trocknet. Als Sie auf diese Weise verfuhren, erhielten Sie ein weifses Pulver, das sich reichlich in Wasser löste, das Verhältnifs von $K_2O : Sb_2O_5 = 1 : 1{,}03$ besafs und bei 100° getrocknet, noch 3 Mol. Wasser enthielt, ganz wie es beim gummiartigen Salz der Fall war. Nach dem Verfahren von Brunner [1]) trägt man in einen glühenden Tiegel nach und nach ein Gemenge aus gleichen Theilen Brechweinstein und Salpeter ein, erhält die Masse noch eine Viertelstunde im Flufs, und laugt die erkaltete Schmelze mit warmem Wasser aus. Die Flüssigkeit wird von dem sich ausscheidenden schweren, weifsen Pulver decantirt, stark eingedampft, und die abgeschiedene, teigartige Masse mit kaltem Wasser behandelt, wobei wiederum ein feinkörniges Pulver zu Boden fällt, welches, mit dem zuerst erhaltenen vereinigt, nach sorgfältigem Auswaschen mit heifsem Wasser das körnige Salz liefern soll. Als Sie dieses Verfahren anwandten, konnten Sie alle die von Brunner erwähnten Erscheinungen wahrnehmen, die erhaltenen Producte enthielten jedoch stets mehr Antimonsäure, als dem Verhältnifs von Base zu Säure wie 1:1 entsprach. Reynoso [1]) empfahl, zur Darstellung des körnigen Salzes eine Lösung von Antimonoxyd in Kalilauge mit Kaliumpermanganat zu oxydiren. Als Sie in dieser Weise verfuhren, erhielten Sie nach starkem Eindampfen auf dem Wasserbade und Entfernung der Mutterlauge nach 24stündigem Stehen ein weifses Salz, das

---

[1]) A. a. O.

das Verhältnifs $K_2O : Sb_2O_5 = 1 : 0{,}98$ zeigte und in seinem Verhalten mit einem käuflich bezogenen Präparat übereinstimmte. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich (100 Thle. Wasser lösen bei 20° 2,81 Thle. wasserfreies Salz). Das specifische Gewicht der gesättigten Lösung beträgt bei 18° 1,0263. Versetzt man die Lösung mit Natriumacetat, so entsteht immer sogleich der krystallinische Niederschlag. Das lufttrockene Salz entspricht in seiner Zusammensetzung annähernd der Formel $K_2Sb_2O_6 . 5 H_2O$. Bei 320° enthält es noch nahezu 1 Mol. Wasser. Es ist daher aufzufassen als $K_2H_2Sb_2O_7 . 4 H_2O$. In heifser, wässeriger Lösung scheint das Salz nicht beständig zu sein, denn dampft man die beifs gesättigte Lösung ab, so bleibt gummiartiges Salz zurück. Beim Eindampfen einer in der Kälte bereiteten Lösung von $K_2H_2Sb_2O_7 . 4 H_2O$ im Vacuum wurde eine weifse Krystallmasse erhalten, welche sich nur träge in Wasser löste und mit Natriumacetat sofort einen krystallinischen Niederschlag gab. Das Verhältnifs von $K_2O : Sb_2O_5$ ist genau 1 : 1.

R. Anschütz und N. P. Evans[1]) haben im Anschlufs an ihre[2]) Untersuchung über die Destillirbarkeit des *Antimonpentachlorids* unter vermindertem Druck die Einwirkung des Wassers auf dasselbe näher untersucht, um den Widerspruch zwischen Daubrawá's[3]) und R. Weber's[4]) Angaben aufzuklären. Bringt man zu gereinigtem Antimonpentachlorid unter guter Kühlung tropfenweise 1 Mol. Wasser, so findet keine Salzsäureentwickelung statt, sondern es bildet sich eine weifsgelbliche, krystallinische Masse, welche sich theilweise in Chloroform löst. Aendert man den Versuch in der Weise ab, dafs man zur Mäfsigung der Reaction vorher das Antimonpentachlorid in dem gleichen Volumen Chloroform löst, und dann die berechnete Menge Wasser zu der mit Eis gekühlten Lösung hinzutropfen läfst, so scheiden sich kaum gefärbte Krystalle aus, und die anfangs gelbe Farbe der Chloroformlösung, von dem gelösten Pentachlorid herrührend, verschwindet. Man erwärmt dann die Lösung bis nahe zum

---

[1]) Ann. Chem. 239, 285 bis 297. — [2]) JB. f. 1886, 370; vgl. Monit. scientif. [4] 1, 1264. — [3]) JB. f. 1877, 287. — [4]) JB. f. 1865, 230.

Sieden, setzt noch die genügende Menge trockenes Chloroform hinzu, um die ausgeschiedenen Krystalle vollends zu lösen, und läſst erkalten, worauf das *Antimonpentachloridmonohydrat*, $SbCl_5 . H_2O$, in federförmigen Krystallen sich ausscheidet. Dasselbe schmilzt zwischen 87 und 92°, ist sehr hygroskopisch und zerflieſst an der Luft zu einer Flüssigkeit, die über Schwefelsäure allmählich in breiten Nadeln erstarrt. Unter vermindertem Druck (20 mm) geht bei 105° eine leicht bewegliche, gelbe Flüssigkeit über, die bei 17 mm constant bei 73° siedete und aus Antimonpentachlorid bestand. Aus der höher siedenden Fraction schieden sich Krystalle von Antimontrichlorid ab, und der nicht destillirbare Rückstand bildete eine wachsartige Masse. Ein Antimonoxychlorid, $SbOCl_3$, wie Daubrawá [1]) annahm, war somit nicht entstanden. Erhitzt man Antimonpentachlorid, in der doppelten Menge Chloroform gelöst, mit 1 Mol. Wasser auf 100° im zugeschmolzenen Rohre, oder erwärmt man die Chloroformlösung des Monohydrats bis zum Siedepunkt des Chloroforms, so erhält man einen stetigen Strom von mit Salzsäure vermischtem *Phosgen*. Auch der *Tetrachlorkohlenstoff* wird von dem Antimonpentachloridmonohydrat beim Erhitzen auf 100° unter Phosgenbildung zerlegt. Noch leichter als das Monohydrat läſst sich das *Antimonpentachloridtetrahydrat*, $SbCl_5 . 4 H_2O$, erhalten, wenn man in die Lösung des Antimonpentachlorids in dem doppelten Volumen Chloroform die berechnete Menge Wasser unter guter Kühlung eintropfen läſst. Auch hier wird keine Salzsäure abgegeben. Die Mischung bleibt anfangs flüssig und scheidet erst nach längerem Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin eine harte, krystallinische Masse ab. Bringt man zu einer mit Eis gekühlten Lösung von Antimonpentachlorid entwässerte Oxalsäure im äquimolekularen Mengenverhältniſs, so wird Salzsäure abgegeben und es sondert sich ein krystallinischer, weiſser Körper ab, der beim Erwärmen gröſstentheils in Lösung geht, und aus dem Filtrat beim Verdunsten in prachtvollen, durchsichtigen, farblosen Krystallen sich abscheidet. Dieselben schmelzen bei 148,5 bis 149° und zersetzen sich beim Erhitzen auf etwas höhere Temperatur. Ihre Zu-

sammensetzung ist $C_2O_4Sb_2Cl_8$, ihre Constitution wahrscheinlich $Cl_4SbOOC-COOSbCl_4$, welche Formel sich mit derjenigen des Diammoniumoxalats vergleichen läfst; die Verbindung entsteht nach der Gleichung $C_2O_4H_2 + 2SbCl_5 = C_2O_4Sb_2Cl_8 + 2HCl$. Beim Behandeln mit Wasser wird sie unter Bildung von Oxalsäure zerlegt. Diese einfachen Versuche erschliefsen das Verständnifs für das verschiedene Verhalten von Antimon- und Phosphorpentachlorid. Antimonpentachlorid verbindet sich mit Wasser, Phosphorpentachlorid zerlegt dasselbe, Antimonpentachlorid hat keine Neigung Sauerstoff gegen Chlor auszutauschen, Phosphorpentachlorid hat diese im hohen Grade. Phosphorpentachlorid greift Hydroxyl oder Ketongruppen an und bildet Phosphoroxychlorid, Antimonpentachlorid wirkt dagegen chlorirend auf Kohlenwasserstoffreste ein und geht in Antimontrichlorid über.

R. W. Emerson Mc Ivor [1]) berichtete über das Vorkommen von *Graphit* in der Golden Bay auf New Zealand, was früher oder später eine kaufmännische Bedeutung erhalten dürfte. Die Analysen von zwei Proben ergaben: I. 34,99 Kohlenstoff und 65,01 Asche; II. 51,45 Kohlenstoff und 48,55 Asche.

Nach Kappel [2]) entwickelt sich, wenn man durch destillirtes Wasser, in welchem sich *Magnesium*draht befindet, *Kohlensäuregas* leitet, fortwährend Wasserstoff, wobei sich das Magnesium successive zu Magnesiumdicarbonat auflöst. Zur Ausscheidung von Monocarbonat kommt es nicht, weil stets ein Ueberschufs von Kohlensäure vorhanden ist. Diese Thatsache spricht für die Existenz eines *Kohlensäurehydrats*.

P. Klason [3]) machte einige Angaben über Darstellung und Eigenschaften des *Kohlenoxysulfids*. Wie schon Than [4]) beobachtete, entsteht dasselbe bei der Zersetzung von Rhodanalkalien durch mäfsig concentrirte Schwefelsäure. Die Reaction verläuft am reinsten nach der Formel $HSCN + H_2O = COS + NH_3$, wenn zu einem erkalteten Gemisch von 520 g englischer Schwefel-

---

[1]) Chem. News 55, 125. — [2]) Arch. Pharm. [3] 25, 448. — [3]) J. pr. Chem. [2] 36, 64 bis 74. — [4]) JB. f. 1857, 155.

säure und 400 ccm Wasser 50 ccm von einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Rhodanammonium oder Rhodankalium zugesetzt werden. Das Gemisch wird zuerst roth, nach kurzer Zeit gelb und bei 20° fängt ein regelmäfsiger Strom von Kohlenoxysulfid sich zu entwickeln an, der bei 23 bis 25° normale Geschwindigkeit hat; bei 30° ist die Gasentwickelung schon sehr lebhaft. Man setzt daher das Entwickelungsgefäfs in ein grofses Wasserbad von 25° und hält es durch Eingiefsen von warmem Wasser auf dieser Temperatur. Etwa 1 g Rhodanwasserstoff entgeht der Zersetzung. Eine geringe Menge eines gelben Niederschlages, aus einem Gemisch von *Persulfocyansäure* und den *Sulfiden* der *Dithiocarbaminsäure* bestehend, wird allmählich gebildet. Verwendet man eine concentrirtere Schwefelsäure, so enthält das Gas mehr Kohlensäure und es wird in Folge davon mehr von den Sulfiden der Thiocarbaminsäure erzeugt. Zur Reinigung des Kohlenoxysulfids von Schwefelkohlenstoff wird es nach dem Vorschlag von A. W. Hofmann [1]) durch eine ätherische Phosphinlösung geleitet. Das Absorptionsvermögen des Phosphins für den Schwefelkohlenstoff nimmt aber bei zunehmender Verdünnung mit Aether sehr bedeutend ab. Das reine Phosphin absorbirt dagegen sehr energisch und vollständig den Schwefelkohlenstoff, das Gas bekommt aber den eigenthümlichen Geruch der Phosphine. Dieser kann weggenommen und das Gas zugleich getrocknet werden, wenn man es durch concentrirte, reine Schwefelsäure leitet. Zur Entfernung der Kohlensäure kann man sich ganz gut der Kalilauge bedienen, welche das Kohlenoxysulfid nur äufserst langsam absorbirt. Von alkoholischer Kalilauge wird es dagegen rasch und vollständig aufgenommen. Unter gewöhnlichen Verhältnissen ist es zur Reinigung des Kohlenoxysulfids nur nöthig, das Gas zuerst durch Kalilauge, dann durch Triäthylphosphin und zuletzt durch concentrirte, reine Schwefelsäure zu leiten. Das reine *Kohlenoxysulfid* ist vollständig geruch- und geschmacklos; seine Wirkung auf das Nervensystem ist ähnlich der des Stickoxyduls. Nach einigen Secunden stellt

---

[1]) JB. f. 1869, 245.

sich Schwindel und ein eigenthümliches Gefühl von Beklemmung der Brust sowie Ohrensausen ein; wenn das Einathmen nicht fortgesetzt wird, so verschwinden diese Symptome, ohne Unannehmlichkeiten zu hinterlassen. Beim Hindurchleiten durch Barytwasser dauert es mindestens eine halbe Minute, ehe man eine Trübung bemerken kann; in einer klaren Bleizuckerlösung bemerkt man erst nach einer Viertelstunde ein Trüb- und Mifsfarbigwerden der Lösung. Leitet man durch eine mit einer Spur Jod klar blau gefärbte Stärkelösung reines Kohlenoxysulfid, so dauert es wenigstens acht Minuten, ehe man eine Abnahme in der Intensität der Farbe beobachten kann; die Farbe wird dann violett, nachher roth und verschwindet schliefslich vollständig. Diese Reactionen zeigen auch, dafs Kohlenoxysulfid nur langsam Wasser aufnimmt und in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff übergeht. In stark saurer Lösung tritt diese Wasseraufnahme gar nicht ein. Von concentrirter oder halb verdünnter Schwefelsäure wird das Sulfid gar nicht zersetzt.

Nach L. Gattermann und G. Schmidt[1]) entsteht bei der Einwirkung von *Phosgen* auf Salmiak bei 400° *Carbaminsäurechlorid* (Harnstoffchlorid), $CO(NH_2)Cl$, welches als farblose Flüssigkeit überdestillirt, und zuweilen in prächtigen, zolllangen, breiten Nadeln erstarrt, welche bei 50° schmelzen und bei 61 bis 62° destilliren. Dabei findet jedoch, wahrscheinlich in Folge der vorhergehenden Dissociation, eine erhebliche Polymerisation zu *Cyamelid* statt, die auch bei längerem Stehen des Chlorids eintritt. Letzteres besitzt einen stechenden Geruch, der zugleich an Salzsäure und Isocyansäure erinnert. Mit Wasser setzt es sich in Kohlensäure und Salmiak um, mit Aminen reagirt es heftig unter Bildung von substituirten Harnstoffen. Mit ungelöschtem Kalk entwickelt sich daraus unter heftiger Reaction Isocyansäure. Mittelst aromatischer Kohlenwasserstoffe und Aluminiumchlorid bilden sich mit Leichtigkeit die Amide von Carbonsäuren, so dafs man dasselbe mit Vortheil zur Synthese *aromatischer Carbonsäuren* verwenden kann.

---

[1]) Ber. 1887, 858.

H. Bergreen[1]) hat die Einwirkung des *Thiophosgens*, $CSCl_2$, auf *Wasser*, *Ammoniak*, *Salmiak*, *Zinkäthyl*, *Benzol* (bei Gegenwart von Aluminiumchlorid), *Natriumalkoholat*, *Phenolnatrium*, *Natracetessigäther*, *Natriummalonsäureäther*, sowie *Diphenylamin* näher untersucht und stellt eine nähere Beschreibung der erhaltenen Producte in Aussicht.

P. Klason[2]) hat die schon von Kolbe[3]), später genauer von Rathke[4]) untersuchte Einwirkung des Chlors auf *Schwefelkohlenstoff* und die von Gustavson[5]) untersuchte Einwirkung des Schwefels auf Kohlenstofftetrachlorid eingehender studirt. Chlor wirkt auf Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig ein, bei Gegenwart von Chlorüberträgern, wie Jod und anderen Verbindungen, greift Chlor den Schwefelkohlenstoff momentan an und führt ihn schliefslich vollständig in Kohlenstofftetrachlorid über. Wird aber die Zufuhr des Chlors abgebrochen, ehe dieser Punkt erreicht ist, so finden sich eine Reihe von intermediären Producten. *Trichlormethylschwefelchlorid* (*Perchlormethylmercaptan* von Rathke). Zu dessen Darstellung wird in einen Kolben mit trockenem, eine Spur Jod haltendem Schwefelkohlenstoff trockenes Chlor unter Abkühlung durch kaltes Wasser eingeleitet, bis auf 1 Mol. Schwefelkohlenstoff nahezu 5 Atome Chlor verbraucht sind. Das Reactionsproduct wird durch Schütteln mit Wasser und wiederholte Destillation mit Wasserdämpfen von Schwefelchlorid befreit, und das bei 146° Uebergehende abdestillirt. Der Rückstand ist nahezu reines Trichlormethylschwefelchlorid, welches durch etwas Zinnchlorür von Jod befreit und nachher im Vacuum fractionirt werden kann; ein gelbes Oel von unangenehmem, intensivem Geruch, das unter geringer Zersetzung bei 149° siedet. Spec. Gewicht bei 0° = 1,722, bei 11° = 1,7049, bei 17,5° = 1,6953. Die reine Verbindung absorbirt Chlor in nicht unbedeutenden Mengen; bei darauf folgendem Erhitzen geht jedoch das Chlor zum gröfsten Theile wieder fort. Enthält aber die Verbindung eine Spur freies Jod, so wird sie leicht bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlor in Kohlentetrachlorid und Chlorschwefel

---

[1]) Ber. 1887, 1965. — [2]) Ber. 1887, 2376 bis 2383. — [3]) Ann. Chem. 45, 53. — [4]) JB. f. 1873, 307. — [5]) Ber. 1870, 989.

übergeführt. Wirken genügende Mengen Schwefel auf Trichlormethylschwefelchlorid bei 220° ein, so bildet sich fast ausschliefslich Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel. Bei niedrigeren Temperaturen entstehen auch andere intermediäre Producte, wie *Kohlenstoffperchlorid*, *Thiophosgen*, *Perchlormethyldisulfid* und *Perchlormethyltrisulfid*. Bei der Destillation im Wasserbade gehen Schwefelkohlenstoff, Thiophosgen und Kohlenchlorid über. Thiophosgen wurde durch die mit Anilin bewirkte Bildung von Phenylsenföl nachgewiesen; nachdem es durch schwefligs. Kali zerstört war, konnten Schwefel- und Chlorkohlenstoff leicht von einander getrennt und erkannt werden. Der Rückstand wurde im Dampfstrome destillirt, wobei Kohlenchlorid und unverändertes Trichlormethylschwefelchlorid überdestillirten, und zugleich Chlorschwefel zerstört wurde. In der Retorte blieb ein gelbes, dickflüssiges, beinahe geruchloses Oel zurück, das im Vacuum destillirt wurde, bis beinahe nur Schwefel zurückblieb. Das Uebergegangene wurde durch Destillation im Vacuum fractionirt; der eine Theil siedete bei etwa 135° und bestand aus *Perchlormethyldisulfid*, der andere destillirte bei etwa 190°, mit Wasser übergossen krystallisirte er nach einiger Zeit theilweise und erwies sich identisch mit Rathke's *Perchlormethyltrisulfid*. Das primäre Product der Einwirkung von Schwefel auf Trichlormethylschwefelchlorid ist danach das Perchlormethyldisulfid. Dieses nimmt noch Schwefel auf und geht in das Trisulfid über. Die anderen Producte entstehen wahrscheinlich durch Zersetzung dieser beiden. — Das *Trichlormethylschwefelchlorid* erleidet schon beim Erhitzen auf seinen Siedepunkt eine theilweise Zersetzung, welche um so stärker wird, je höher die Temperatur steigt. Die Zersetzungsproducte sind dieselben wie beim Erhitzen mit Schwefel. Wahrscheinlich wird das Trichlormethylschwefelchlorid primär in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefel zersetzt. Er hat auch die schon von Rathke studirte Einwirkung von Silberstaub auf Trichlormethylschwefelchlorid wiederholt. Ist das Trichlormethylschwefelchlorid rein, so findet die Einwirkung beinahe ohne merkbare Erwärmung statt, und nach dem Abdestilliren des unveränderten Chlorids bleibt ein gelbes Oel zurück, das aus *Perchlormethyldisulfid*, $CCl_3S_2CCl_3$, besteht.

Die Verbindung ist ein gelb gefärbtes, dickflüssiges Oel von schwachem, terpentinähnlichem Geruch. Sie destillirt unzersetzt im Vacuum bei etwa 135°. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck wird die Verbindung gröſstentheils zersetzt, wobei sich neben anderen Producten auch Thiophosgen und Trichlormethylschwefelchlorid bildet. Das *Perchlormethyltrisulfid*, $CCl_3S_3CCl_3$, entsteht beim Erhitzen des Dichlorids mit Schwefel auf 170° und Uebergieſsen der dicken Flüssigkeit mit Wasser, wobei dieselbe zum Theil allmählich krystallisirt. Das Sulfid ist identisch mit Rathke's Körper; es destillirt im Vacuum beinahe unzersetzt bei etwa 190°. Unter gewöhnlichem Druck treten als seine Zersetzungsproducte Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Thiophosgen, Trimethylschwefelchlorid und Chlorschwefel auf. *Thiocarbonylchlorid* (*Thiophosgen*) bildet sich am besten bei der Reduction von Trichlormethylschwefelchlorid mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure. In einer geräumigen Retorte wird Zinn in concentrirter Salzsäure zum Theil gelöst, worauf durch einen Scheidetrichter eine entsprechende Menge von Trichlormethylschwefelchlorid zugesetzt wird. Unter lebhafter Reaction destillirt danach ein Gemisch von Thiophosgen und Trichlormethylschwefelchlorid über. Aus dem übergegangenen Oel wird das Thiophosgen abdestillirt und der Rückstand in ähnlicher Weise behandelt. Das Thiophosgen gleicht äuſserlich dem Perchlormethylschwefelchlorid vollständig. Es afficirt heftig die Schleimhäute und siedet bei 73,5°. Seine Dampfdichte wurde gefunden = 4,05 (ber. 3,98); allmählich geht es in die schon von Rathke beschriebene polymere Form über. Es addirt sich mit Chlor auch ohne Gegenwart von Chlorüberträgern momentan, wodurch sich erklärt, warum es nur spurenweise in den Chlorirungsproducten des Schwefelkohlenstoffs vorhanden ist. Gegen Wärme ist es ziemlich resistent. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° wird nur ein kleiner Theil zersetzt; unter den Zersetzungsproducten konnten Schwefelkohlenstoff und Kohlenchlorid nachgewiesen werden. Erhitzt man es mit Schwefel mehrere Stunden auf 130 bis 150°, so addirt sich derselbe und es bildet sich *Chlorthiocarbonylschwefelchlorid*, $CClSSCl$. Diese Verbindung destillirt im Vacuum bei etwa 140° über und besitzt

einen milderen Geruch als Thiophosgen oder Trimethylschwefelchlorid. Von Chlor wird es momentan ohne Chlorüberträger angegriffen; dabei bildet sich, indem wahrscheinlich zuerst Thiophosgen entsteht, Trichlormethylschwefelchlorid. Beim Erhitzen mit Schwefel auf 160° erhält man hauptsächlich Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel. Die Chlorirung des *Schwefelkohlenstoffs* geschieht somit sehr wahrscheinlich in folgenden vier Stufen: I. $CS_2 + Cl_2 = CClS\text{-}SCl$. II. $CClS\text{-}SCl + Cl = CCl_2S + SCl$. III. $CCl_2S + Cl_2 = CCl_3\text{-}SCl$. IV. $CCl_3SCl + Cl = CCl_4 + SCl$. Bezüglich der umgekehrten Ueberführung des *Kohlenstofftetrachlorids* in Schwefelkohlenstoff durch Schwefel hat Er constatirt, daſs bei 180° noch keine Einwirkung stattfindet. Die Reactionstemperatur liegt bei etwa 220°. Die Reactionsproducte waren oftmals nur Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel, bisweilen konnten aber auch Spuren von Thiophosgen und Trichlormethylschwefelchlorid nachgewiesen werden. Vielleicht waren auch Spuren von Perchlormethylpolysulfiden vorhanden. Als wahrscheinlichen Ausdruck für den successiven Verlauf dieser Reaction nimmt Er daher folgende Reactionsphasen an: I. $CCl_4 + S = CCl_3SCl$. II. $2\,CCl_3SCl + S_2 = C_2Cl_6S_2 + S_2Cl_2$. III. $C_2Cl_6S_2 + S = C_2Cl_6S_3$. IV. $C_2Cl_6S_3 = CCl_3SCl + CSCl_2 + S$. V. $CSCl_2 + S = CClS_2Cl$. VI. $CClS_2Cl + S_2 = CS_2 + S_2Cl_2$. Er glaubt ferner, daſs die von Hell und Urech[1]) beobachtete Bildung des *Perbrommethyltrisulfids* analog von statten gehe und daſs der von den Genannten ursprünglich erhaltene ölartige Körper, CS_2Br_4, aus einem Gemisch von Tribrommethylschwefelbromid und Bromschwefel bestanden habe.

J. E. Whitfield[2]) hat einige natürlich vorkommende *Borate* und *Borosilicate* analysirt unter Anwendung der eine genauere Bestimmung der Borsäure als bisher ermöglichenden Methode von Gooch[3]): 1. *Colemanit*, $2\,CaO . 3\,B_2O_3 . 5\,H_2O$, aus dem Todtenthal (Death Valley), Californien. — 2. *Priceit* von Curry County, Oregon. — 3. *Pandermit* von der Insel Panderma im Schwarzen Meer. — 4. *Ulexit* von Rhode's Marsh, Emeralda County, Nevada. —

[1]) JB. f. 1882, 256. — [2]) Sill. Am. J. [3] 34, 281. — [3]) JB. f. 1886: analytische Chemie.

5. *Ludwigit* von Morawitza, Banat, Ungarn. — 6. *Datolit* von Bergen Hill, N. J. — 7. *Danburit* von St. Lawrence County, N. Y. — 8. *Axinit* von Cornwall, England. — 9. *Axinit* von Bourg d'Oisans, Dauphiné, Frankreich.

	H_2O	B_2O_3	CaO	FeO	MgO	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	Na_2O	K_2O	SiO_2	Cl
1. gef.	21,87	50,70	27,31	—	0,10	—	—	—	—	—
2. „	19,42	48,44	32,15	—	—	—	—	—	—	—
3. „	19,40	48,63	32,16	—	—	—	—	—	—	—
4. „	29,46	43,20	14,52	—	—	—	10,20	0,44	0,04	2,38
5. „	3,62	12,04	—	15,78	30,57	37,93	—	—	—	—
6. „	6,14	22,60	35,14	0,31	—	—	—	—	35,74	—
7. „	—	25,80	23,26	—	—	1,02	—	—	49,70	—
					MnO					
8. „	1,80	4,64	20,53	5,84	4,68	20,46	—	—	42,10	—
9. „	2,16	4,62	21,66	4,02	3,79	21,80	—	—	41,53	—

S. L. Penfield und E. S. Sperry[1]) haben den *Howlit* (*Silicoborocalcit*) untersucht. Das Mineral stammte aus den Gypsbrüchen von Windsor (Neu-Schottland) und bestand aus eiförmigen Concretionen von ungefähr $1^1/_2$ Zoll, zusammengesetzt aus mikroskopischen Nadeln, die unter dem Mikroskop sich in flache, prismatische Formen auflösten. Im polarisirten Licht zeigten sie parallele Auslöschung und prächtige Polarisationsfarben. Ihre Krystallisation ist wahrscheinlich orthorhombisch. Die Zusammensetzung entsprach der Formel $H_5Ca_4B_5SiO_{14}$, welche von den bekannteren Silicoboraten (Datolit und Danburit) darin abweicht, dafs in jener viel weniger Kieselsäure und mehr Borsäure vertreten ist. Beim Erhitzen im Röhrchen wird Wasser entwickelt, das stark borsäurehaltig ist.

G. Lindström[2]) hat den *Hyalotekit* von Langban vollständig analysirt mit folgendem Resultat:

SiO_2	PbO	BaO	CaO	CaO	MnO	BeO	MgO	K_2O
39,47	25,11	20,08	7,82	0,09	0,29	0,75	0,09	0,89

Na_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	B_2O_3	F	Cl	Glühverlust
0,17	0,18	0,06	3,73	0,99	0,06	0,59

Daraus berechnet sich das Verhältnifs zwischen Borsäure, Metalloxyden, Kieselsäure und Fluor zu 2 : 16 : 24 : 1, so

[1]) Sill. Am. J. [3] 34, 220. — [2]) Öfersigt af K. Vetensk.-Akad. Förhandl. 1887, Nr. 9, Stockholm.

dafs die Formel des Hyalotekits ausgedrückt werden mufs durch $12(RO.2SiO_2).3RO.2B_2O_3.RF$.

P. Hautefeuille und J. Margottet [1]) haben beim Erhitzen der Lösung von Kieselsäure in Phosphorsäure aufser der schon früher beschriebenen Verbindung $P_2O_5 . SiO_2$ [2]) noch ein *wasserhaltiges Phosphat der Kieselsäure* gewonnen. Erhält man diese Lösung in einem Platintiegel mehrere Tage lang auf einer Temperatur von 125°, so scheiden sich daraus kugelförmige Concretionen ab, welche zuerst die Wände des Tiegels bedecken, nach und nach aber die ganze Flüssigkeit anfüllen. Wenn die Phosphorsäure mit Kieselsäure gesättigt ist, schliefst der starr gewordene Inhalt des Tiegels die überschüssige Säure fest ein. Reducirt man jedoch das Gewicht der gelösten Kieselsäure auf den vierten Theil desjenigen, das zur Sättigung nothwendig ist, so vermeidet man das vollständige Festwerden der Masse. Nach sieben- bis achttägigem Erhitzen auf 125° haben die Concretionen das Maximum ihrer Entwickelung erlangt. Um dieselben zu isoliren, giefst man die Flüssigkeit, in welcher sie suspendirt sind, noch heifs auf unglasirtes, vorher heifs gemachtes Porcellan und läfst sie darauf eine Woche lang in trockener Luft liegen. Das krystallinische Pulver, welches zurückbleibt, enthält nur noch Spuren anhaftender Phosphorsäure. Die kleinen Kügelchen wirken stark auf das polarisirte Licht, sie bestehen aus einem Agglommerat prismatischer Krystalle, deren Axen gegen den Mittelpunkt jeder Kugel orientirt sind. Dieses neue Product unterscheidet sich in mehreren wichtigen Punkten von dem aus derselben Lösung, aber bei höherer Temperatur dargestellten Phosphat der Kieselsäure. Es zersetzt sich rasch an feuchter Luft. Auf 0° abgekühltes Wasser löst es klar auf, bei gewöhnlicher Temperatur findet Zersetzung in Phosphorsäure und gallertige Kieselsäure statt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $SiO_2 . 2P_2O_5 . 4H_2O$.

J. E. Reynolds [3]) hat bei der Reinigung von *Siliciumtetrabromid*, das durch Einwirkung von Bromdämpfen auf eine im

[1]) Compt. rend. 104, 56. — [2]) JB. f. 1883, 321. — [3]) Chem. Soc. J. 51, 590.

Windofen erhitzte Mischung von Kieselsäure und Kohle gewonnen und durch Einleiten von trockenem Wasserstoff sowie Schütteln mit metallischem Quecksilber bromfrei gemacht wurde, eine erhebliche, zwischen 140 und 144° siedende Fraction erhalten, die farblos war, an der Luft rauchte, bei — 14° nicht erstarrte und das specifische Gewicht von 2,432 besafs, während das des reinen Tetrabromids 2,82 ist. Dieselbe erwies sich als *Siliciumchlorobromid*, $SiBr_3Cl$, dessen Dampfdichte zu 10,43 (berechnet 10,47) gefunden wurde. Es sind damit alle Verbindungen des Siliciums mit Chlor und Brom bekannt, welche mit ihren Siedepunkten hier noch zusammengestellt werden sollen: $SiCl_4$ 59°, $SiCl_3Br$ 80°, $SiCl_2Br_2$ 100°, $SiClBr_3$ 141°, $SiBr_4$ 153°.

K. de Kroustchoff[1]) hat ein neues[2]) Verfahren zur Darstellung künstlicher Krystalle von *Quarz und Orthit* angegeben. Mit einer wässerigen Lösung dialysirter Kieselsäure von etwa 10 Proc. SiO_2-Gehalt wurden kleine, starkwandige Glaskolben von ca. 150 ccm Inhalt zur Hälfte angefüllt, dieselben zugeschmolzen und nun mehrere Monate in Sand eingebettet auf 250° erhitzt. Man erhält so einen weifsen Niederschlag, welcher aus Quarzkrystallen von 1 mm Gröfse besteht. Dieselben sind entweder isolirt oder zu zweien oder vieren gruppirt, sich gegenseitig durchdringend. Die Krystalle sind vollkommen farblos und zeigen die typischen Formen des Quarzes. Bringt man zu der dialysirten Kieselsäurelösung ein wenig dialysirte Thonerde und Kalihydrat und erhitzt mehrere Monate auf 300°, so erhält man neben sehr kleinen Quarzkrystallen auch eine kleine Menge rhombischer, dünner Blättchen, welche dieselben optischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigen, wie die von Friedel und Sarasin[3]) dargestellten *Orthoklas*krystalle.

Ph. Holland[4]) hat eine mikroskopische und chemische Untersuchung eines *Quarzits* ausgeführt.

Derselbe[5]) berichtete über das Vorkommen von *goldhaltigem Quarz* in Transvaal. Die Zusammensetzung desselben

---

[1]) Compt. rend. 104, 602. — [2]) JB. f. 1873, 243. — [3]) JB. f. 1881, 1401. — [4]) Chem. News 55, 49. — [5]) Chem. News 56, 271.

war: SiO_2 92,86, Al_2O_3 2,86, Fe_2O_3 1,22, FeS_2 0,26, Au 0,029, MgO 0,18, K_2O 1,398, Na_2O 0,41, Wasser 0,58 Proc.

H. Le Chatelier[1]) hat durch die Bestimmung der bei der schnellen Zersetzung eines unter Wärmeentwickelung entstandenen Stoffes auftretenden Temperatur die *Constitution der natürlichen wasserhaltigen Thonerdesilicate oder Thone* aufzuklären versucht. Er bediente sich bei diesen Versuchen des thermoëlektrischen Paares Pt (rein) und Pt + 10 Proc. Rh. Die Beobachtungen wurden auf photographischem Wege aufgezeichnet. Ein Inductionsfunke, welcher in regelmäfsigen Zwischenräumen von zwei Secunden erzeugt wird, giebt nach seiner Reflexion durch den Galvanometerspiegel Bilder, deren Entfernung genau die Geschwindigkeit der Erwärmung mifst. Die Berührungsstelle des thermoelektrischen Paares war inmitten einer kleinen, in einem Hohlkegel von Platin von 5 mm Oeffnung enthaltenen Masse Thon angebracht; dieser befand sich in einem gröfseren, mit Magnesia gefüllten und in einem Fourquignon'schen Ofen erhitzten Tiegel. Unter den Bedingungen Seiner Versuche dauerte es zehn Minuten, bis die Temperatur auf 1000° gestiegen war, was einer mittleren Erwärmungsgeschwindigkeit von 4° für zwei Secunden entspricht. Die Graduirung des Paares war durch folgende Schmelz- resp. Siedepunkte ausgeführt worden: 100° (Wasser), 448° (Schwefel), 665° (Selen), 1045° (Gold). Er begann Seine Versuche mit den *Hydraten der Kieselsäure* und *Thonerde*. Unter dem Einflufs einer fortdauernden Wärmezufuhr zeigt die Kieselsäure eine Verlangsamung der Erwärmung zwischen 100 und 200°. Thonerde zersetzt sich je nach ihrer Abstammung verschieden. Aus Natriumaluminat gefällt, zeigt sich die erste Verlangsamung bei 200°, dann eine zweite, die bei 360° abschliefst. Aus Thonerdesalzen gefällt oder durch mäfsiges Erhitzen von Aluminiumnitrat gewonnen, giebt sie annähernd denselben ersten Aufenthalt und aufserdem eine plötzliche Beschleunigung bei 850°. In Folge dieser Wärmeentwickelung wird die Thonerde unlöslich in Säuren. Die hydratische Thonerde

[1]) Compt. rend. **104**, 1443, 1517; Bull. soc. chim. [2] **48**, 116; Zeitschr. phys. Chem. **1**, 396.

des *Bauxits* giebt eine Verlangsamung, die bei 700° aufhört. Bei den mit *Thon* gemachten Versuchen ergab sich, dafs während des Erhitzens nicht nur Verzögerungen eintraten, welche dem Verlust des Hydratwassers entsprachen, sondern auch plötzliche Beschleunigungen, welche das Stattfinden von wärmeentwickelnden Vorgängen anzeigten. Ferner hat sich gezeigt, dafs die Verschiedenheit der hydratischen Thonerdesilicate eine viel geringere sei, als erwartet werden konnte. Man kann dieselben auf fünf verschiedene Typen zurückführen. 1) *Pyrophyllit* von Beresow (Ural). Man bemerkt eine ziemlich deutliche Verlangsamung, welche bei 700° endet, und eine zweite zweifelhafte bei 850°. Ein *Pagodit* aus China verhielt sich ebenso. Die Zusammensetzung dieser Stoffe wird dargestellt durch die Formel $4 SiO_2 . Al_2O_3 . H_2O$. 2) *Kaolin* von den Red Mountains (Colorado). Man beobachtet eine einzige, sehr ausgesprochene Verlangsamung, welche bei 770° aufhört, und eine leichte Beschleunigung gegen 1050°. Die letztere rührt von einem veränderlichen Antheil colloidalen Thons her, welcher stets im Kaolin enthalten ist. Aehnliche Ergebnisse wurden auch mit Kaolinen von Frankreich und China erhalten. Die bekannte Formel der Kaoline ist $2 SiO_2 . Al_2O_3 . 2 H_2O$. 3) *Allophan* von St. Antoïne (Oise). Die einzige deutliche Verlangsamung liegt zwischen 150° und 220°; bei 1000° erfolgt eine plötzliche Beschleunigung. Gleiches wurde an dem Allophan von Vizé, dem von Utah und dem *Collyrit* aus den Pyrenäen beobachtet. Die Zusammensetzung dieser Silicate ist $SiO_2 . Al_2O_3$. Aq. 4) *Montmorillonit* von St. Jean de Côle (Dordogne). Ein erster, sehr bedeutender Anhalt erfolgt gegen 200°, ein zweiter, weniger scharfer bei 770° und ein dritter, zweifelhafter bei 950°. Ebenso verhalten sich der *Confolensit* von Confolen (Charente), der *Steargyllit* von Poitiers, der *Cymolit* von der Insel Cymolis (Griechenland), die *Speckthone* von Reigate (England) und Illyrien. Alle diese Stoffe sind im Allgemeinen sehr unrein und enthalten Alkalien, Kalk, Eisen und Mangan. Ihre Zusammensetzung kann ziemlich genau dargestellt werden durch die Formel $4 SiO_2 . Al_2O_3 . H_2O$. Aq. 5) *Halloysit* von Miglos (Ariège). Man bemerkt eine erste, sehr

bedeutende Verlangsamung, welche bei 700° endet, und von 1000° ab eine plötzliche Beschleunigung. Gleiche Bilder wurden mit sedimentären Thonen von folgender Herkunft erhalten: *Feuerfester Thon* von Forges und von Bolène, *Plastischer Thon* von Gentilly, *weifser Bauxit* von Prignoles, *Lenzenit* von la Vilate und von der Eifel, *weifser Seifenstein* von Plombières und *Severit* von St. Sever. Diese Gruppe ist bei weitem die wichtigste, weil sie sämmtliche sedimentären und den gröfsten Theil der chemischen Thone enthält. Die letzteren haben, soweit sie im Zustande der Reinheit vorkommen, die Zusammensetzung $2\,SiO_2 \,.\, Al_2O_3 \,.\, 2\,H_2O \,.\, Aq$. Sie unterscheiden sich somit nur durch das hygroskopische Wasser von den Kaolinen, doch kann man beide Gruppen nicht zu einer einzigen vereinigen, weil sie sich durch die plötzliche Wärmeentwickelung der Halloysite gegen 1000° unterscheiden. Diese Wärmeentwickelung entspricht der molekularen Umwandlung der Thonerde, durch welche sie in Säuren unlöslich wird. Diese Thonerde, die im freien Zustande in den Halloysiten nicht vorhanden ist, rührt von einer Zersetzung des Thons in seine Bestandtheile her, welche im Augenblick der Entwässerung erfolgt.

P. Jannasch[1]) hat im *Heulandit* von Andreasberg und Fassathal einen erheblichen *Strontiumgehalt* nachgewiesen, so dafs danach in demselben isomorphe Gemische eines *Calcium-Aluminium-Silicates* mit einer analogen Strontiumverbindung vorliegen, bei gleichzeitiger Vertretung der zweiwerthigen Bestandtheile durch Natrium und Kalium. Die richtige Formel des Heulandits wäre somit: $H_4(Ca, Sr, Na_2, K_2)\,Al_2(SiO_3)_6 \,.\, 3^1/_2\,H_2O$ oder $H_4(Ca, Sr, Na_2, K_2)\,Al_2(SiO_3)_6 \,.\, 4\,H_2O$.

G. W. Leighton[2]) hat einen *Glimmer* von Texas untersucht. Undurchsichtig, ausgenommen in dünnen Blättern. Aufserordentlich spaltbar, die Blätter sind biegsam, aber brüchig und nicht elastisch. Perlglanz, Farbe braun bis gelbgrün. Doppelbrechung negativ. Die Analyse ergab: SiO_2 48,95, Al_2O_3 25,17, Fe_2O_3 9,40, MgO 1,69, CaO und Na_2O Spuren, K_2O 11,08, H_2O 4,31 Proc.

---

[1]) Ber. 1887, 346. — [2]) Chem. News 56, 274.

Nach J. H. L. Vogt[1]) wird beim Verschmelzen der *bleihaltigen Kupfererze* zu Kafveltorp in Schweden im Pilzofen eine ziemlich strenge Steinschlacke erhalten, welche vorherrschend blätterig-krystallinisch als eigentliche Glimmerschlacke oder länglich-körnig mit Augit oder Olivin auskrystallisirt. Die dünnen, glimmmerartigen Blättchen, mühsam isolirt, sind sechsseitig, aufserordentlich spaltbar, biegsam, farblos und durchsichtig; sie erwiesen sich bei der physikalischen Untersuchung als wirklicher *Magnesiaglimmer* von folgender Zusammensetzung: SiO_2 42,20, Al_2O_3 11,30, FeO 5,92, CaO 2,29, MgO 22,93, ZnO 1,40, CuO 0,30, (K_2O,Na_2O) 13 Proc. Weiterhin bestätigte Er das schon von Mitscherlich vermuthete Vorkommen von *Glimmer* in der *Kupfersteinschlacke* von Garpenberg (Schweden) und erwähnte das spärliche Auftreten von Glimmer in der Eisenhohofenschlacke der Königin Marienhütte zu Zwickau. Bedingung für die Glimmerbildung ist das Vorhandensein von viel Magnesia und Kali in der Schmelzmasse.

A. Funaro[2]) hat einen *quarzführenden Porphyr* der Insel Elba untersucht und denselben trotz der abweichenden Structurverhältnisse annähernd von gleicher chemischer Zusammensetzung gefunden, wie den normalen Granit an derselben Stelle. Der Gneifs, in welchen der Granit eingelagert ist, enthielt mehr Kieselsäure und weniger Thonerde und Natron, während die übrigen Bestandtheile nicht sehr differirten.

H. Carvill Lewis[3]) gelangte durch eine mikroskopische Untersuchung des *porphyrischen Peridots*, welcher die Diamanten von Süd-Afrika enthält, zu der Ansicht von dem eruptiven Charakter desselben. In Structur und Zusammensetzung weicht er jedoch von anderen Gliedern dieser Gruppe ab. Er ist basischer als die Pikrit-Porphyre, und nicht holokrystallinisch, wie der Dunit oder Saxonit. Er repräsentirt allem Anschein nach eine neue Felsart, für welche von Ihm der Name *Kimberlit* in Vorschlag gebracht wird. Der Kimberlit kommt wahrscheinlich an mehreren Stellen Europas vor; gewisse granatführende Serpentine

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1887, 681; Chem. Centr. 1887, 1265; Ausz. aus Berg- und Hüttenm. Zeitg. 46, 311. — [2]) Gazz. chim. ital. 16, 523. — [3]) Chem. News 56, 153.

gehören hierher und ist er ferner an zwei Orten der Vereinigten Staaten von Amerika bekannt. An den Diamantfundorten in anderen Gegenden der Welt finden sich die *Diamanten* entweder im Diluvialsand oder in Conglomeraten secundären Ursprungs, welche die eigentliche Muttersubstanz nur schwierig erkennen lassen. Neue Beobachtungen in Brasilien haben ergeben, dafs man irrthümlich das Vorkommen der Diamanten im *Itacolumit* angenommen hat. Dagegen läfst sich nachweisen, dafs an allen Stellen, wo Diamanten vorhanden, auch *Serpentin* angetroffen wird, und ist daher die Annahme gestattet, dafs die ursprüngliche *Muttersubstanz der Diamanten* Serpentin in der Form eines zersetzten eruptiven Peridotits ist.

G. G. Hepburn [1]) hat ein in der Nähe einer Farm des Griqualands vorkommendes Mineral von faseriger, goldigbrauner Farbe untersucht und es wesentlich aus Kieselsäure und Eisenoxyd bestehend gefunden. Er legt ihm die Formel $16 SiO_2 . 4 Fe_2O_3 . 5 H_2O$ bei und betrachtet es als eine *Pseudomorphose* nach dem ähnlich zusammengesetzten und von Wibel [2]) untersuchten *Krokydolith*. Er legt ihm den Namen *Griqualandit* bei.

Nach B. H. Brough [3]) ist der *Griqualandit* nichts als der in Südafrika vielfach vorkommende braune, faserige *Quarz*, der unter dem Namen *Tigerauge* vielfach als Schmuckstein Verwendung gefunden hat, und nach Renard nicht aus einer Pseudomorphose nach Krokydolith besteht, sondern durch Infiltration von Quarz zwischen verändertem Krokydolith entstanden ist. Er hebt ferner hervor, dafs die von Hepburn (oben) mitgetheilte Analyse besser mit der einfachen Formel $4 SiO_2 . Fe_2O_3 . H_2O$ übereinstimmt.

L. F. Nilson und O. Pettersson [4]) haben einige physikalische Constanten des *Germaniums* und *Titans* bestimmt. Die *specifische Wärme*, mittelst eines sehr einfachen und zweckmäfsigen, im Wesentlichen aus einer kurzhalsigen Retorte bestehenden Erhitzungsapparates und des Eiskalorimeters bestimmt, ergab folgende Mittelwerthe:

---

[1]) Chem. News 55, 240. — [2]) JB. f. 1873, 1149. — [3]) Chem. News 56, 244. — [4]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 27 bis 38.

Temperatur-grenzen	Grundstoffe				Oxyde			
	spec. Wärme		Atomwärme		spec. Wärme		Molekularwärme	
	Ge	Ti	Ge	Ti	GeO_2	TiO_2	GeO_2	TiO_2
100 —0°	0,0737	0,1125	5,33	5,40	0,1291	0,1785	13,59	14,25
211 —0°	0,0773	0,1288	5,59	6,18	—	0,1791	—	14,29
301,5—0°	0,0768	0,1485	5,56	7,13	—	0,1848	—	14,70
440 —0°	0,0757	0,1620	5,47	7,77	—	0,1919	—	15,30

Die Dampfdichte konnte beim Germaniumtetrachlorid, -tetrajodid und -monosulfür erfolgreich bestimmt werden, das Metall selbst erwies sich jedoch zu schwer flüchtig, auch bei der höchsten Temperatur, die in einem Perrot'schen Ofen hervorgebracht werden konnte. *Germaniumtetrachlorid* gab bei 301,5° und 739° die Dichte 7,44, ber. 7,40; *Germaniumjodid* gab im Schwefeldampf die Dichte 20,46, bei 658° (im Perrot'schen Ofen) 17,19, ber. 20,0; *Germaniummonosulfür* bei ca. 1100° (Perrot'scher Ofen ohne Gebläse) 3,54, bei ca. 1500° (mit Gebläse) 3,09, ber. 3,60. Die *kritische Temperatur* des Germaniumtetrachlorids fanden Sie bei 276,9°. Die Spannkraft des Dampfes in Atmosphären ergiebt sich aus folgender Tabelle:

Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
10,7°	0,073	185°	7,0
30,0°	0,151	215°	15,0
50,0°	0,33	244,5°	26,0
70,7°	0,67	266°	32,5
86°	1,0	276,9°	38

J. M. van Bemmelen[1]) hat in Fortsetzung Seiner[2]) Untersuchungen über die Hydrate der Kieselsäure und Zinnsäure auch einige Angaben über *Hydrate des Germaniumoxyds* gemacht. Die Löslichkeit des Germaniumoxyds in Wasser ist eine bemerkenswerthe Thatsache. Es wäre möglich, daſs sich beim Verdampfen einer solchen Lösung ein Hydrat absetzte. Er hat den Versuch

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 6, 205. — [2]) JB. f. 1880, 229; f. 1881, 148; f. 1882, 275.

ausgeführt und wie Winkler[1]) eine mikrokrystallinische, harte Kruste erhalten, die jedoch beim Trocknen nichts verlor und daher aus wasserfreiem Oxyd bestand. Das Germaniumoxyd, mit Schwefelsäure (4 Mol. H_2O auf 1 Mol. H_2SO_4) zusammengebracht, absorbirt weder etwas, noch löst es sich darin auf, selbst nicht beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure. Ein Versuch, ob nicht die Zersetzung einer alkalischen Lösung von Germaniumoxyd durch Kohlensäure zu einem bestimmten Hydrat führe, ergab, dafs das so erhaltene *colloidale Hydrat*, noch bei 60° und selbst bei 100° mehr Wasser zurückbehält, als das durch Zersetzung von Germaniumtetrachlorid mit Wasser erhaltene, dafs jedoch auch dieses Hydrat eine unbestimmte Zusammensetzung besitzt und stets Alkali einschliefst, welches, wie bei der Kieselsäure und Zinnsäure, nur sehr langsam und unvollständig ausgewaschen werden kann. Es bleibt daher zweifelhaft, ob sich bei gewöhnlicher Temperatur ein krystallinisches und bestimmtes Hydrat bilden kann.

Cl. Winkler[2]) machte weitere Mittheilungen über das *Germanium*[3]). Bezüglich des Vorkommens des germaniumhaltigen *Argyrodits* bemerkte Er, dafs dasselbe nur ein vorübergehendes gewesen, vielmehr das Erz im Wesentlichen abgebaut sei und bis jetzt sich nicht wieder gezeigt habe. Ueberhaupt giebt das Vorkommen des Argyrodits viel zu denken. Offenbar ein jüngeres Gebilde, tritt dieses Mineral als mehr oder minder dünne Incrustation auf und breitet sich deshalb zumeist über eine grofse Oberfläche aus. Vielleicht wird sich das Germanium, falls es gelingen sollte, eine scharfe Reaction auf dasselbe ausfindig zu machen, in allgemeinerer Verbreitung auf den Freiberger Erzgängen und anderwärts nachweisen lassen, bis jetzt ist dies jedoch noch nicht möglich gewesen. Auch die Erwartung, dafs das Germanium gleich den anderen vierwerthigen Elementen in Gemeinschaft mit Niob und Tantal vorkommen könnte, hat sich, wie aus der Untersuchung des *Fergusonits* hervorgeht, nicht

[1]) JB. f. 1886, 378. — [2]) J. pr. Chem. [2] 36, 177 bis 209. — [3]) JB. f. 1886, 374.

bestätigt. Zur Gewinnung des Germaniums wurde mit circa 500 kg *Argyrodit*erz eine Vorarbeit vorgenommen, indem dasselbe in gröfseren Posten mit Soda und Schwefel zusammengeschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt und aus der Lauge das germaniumhaltige Sulfidgemenge durch einen bedeutenden Ueberschufs von Schwefelsäure ausgefällt wurde. Die erhaltenen Niederschläge wurden getrocknet. Ihre Menge betrug 87 kg mit etwa 156 g Germanium. Die weitere Verarbeitung dieses Niederschlages, der käuflich zu haben ist, geschieht in folgender Weise. Zuerst wird er mit wenig Wasser zu einem homogenen Brei angerieben, dann nach weiterer Wasserzugabe zum Sieden erhitzt und ihm nun so lange Kalilauge hinzugefügt, bis die vorhandenen löslichen Sulfide sich gelöst haben; die dunkelgelbe, an der Luft Schwefel abscheidende Flüssigkeit decantirt man von dem die Sulfide der Schwermetalle enthaltenden Niederschlag, und versetzt sie mit so viel verdünnter Schwefelsäure, dafs die gelösten Sulfide beinahe völlig zur Abscheidung gelangen, derart, dafs eine abfiltrirte Probe noch eine ganz schwache Fällung von gelbem Schwefelarsen liefert. Ist dieser Punkt erreicht, so erhitzt man zum Kochen und filtrirt den reichlichen gelben Niederschlag ab, welcher alles Antimon, fast alles Arsen, viel freien Schwefel, aber kein Germanium enthält. Das Filtrat wird hierauf mit Schwefelsäure angesäuert, wobei Schwefelarsen ausfällt, das man, da es etwas Germanium enthalten kann, einer späteren Verarbeitung beigiebt. In der Lösung ist jetzt neben ziemlich viel schwefelsaurem Kalium nur noch Germanium enthalten. Man versetzt dieselbe mit sehr viel Schwefelsäure, mehr als zur Ueberführung des neutralen Sulfats in saures erforderlich ist, und verdampft auf dem Sandbade, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen (was zur Zerstörung der niederen Säuren des Schwefels, welche die Ausfällung des Germaniums durch Schwefelwasserstoff verhindern würden, nöthig ist), behandelt die abgedampfte saure Masse mit einer zu ihrer Lösung ausreichenden Menge heifsen Wassers und sättigt sodann die wieder erkaltete, meist von Germaniumoxyd getrübte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Man filtrirt den erhaltenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit verdünnter,

mit Schwefelwasserstoff gesättigter Schwefelsäure aus, spült den Niederschlag in einen geräumigen Porcellantiegel, verdampft zur Trockne, raucht die vorhandene Schwefelsäure ab und erhitzt den Rückstand an der Luft sowie nach dem Befeuchten mit Salpetersäure zum Glühen. Das so erhaltene, noch unreine Germaniumoxyd löst man in einem Platingefäfs in Fluorwasserstoffsäure, filtrirt, wenn nöthig, und versetzt die concentrirte Lösung mit Fluorkalium, wodurch man eine reichliche Fällung von *Kaliumgermaniumfluorid* erhält, die man auf dem Filter zuerst mit wenig Wasser, dann mit Alkohol wäscht, und nöthigenfalls durch Umkrystallisiren reinigt. Der ursprünglich geringhaltige, nur 0,59 Proc. Germanium enthaltende Sulfidniederschlag läfst sich dadurch anreichern, dafs man ihn einer Röstung unterwirft und den gröfsten Theil des Schwefels und Schwefelarsens wegbrennt, was man am besten in einem schiefliegenden hessischen Tiegel vornimmt, in welchem der an die Tiegelwand angefrittete Rückstand mit einem Gemenge von gleichen Theilen Soda und Schwefel zusammengeschmolzen werden kann. Die durch Auslaugen erhaltene Schwefelnatriumlösung wird dann genau so behandelt, wie oben von der Lösung des Sulfidniederschlages in Kalilauge angegeben ist. — Die Schwerlöslichkeit des Kaliumgermaniumfluorids läfst sich auch sehr zweckmäfsig sogleich zur Verarbeitung des Argyrodits verwerthen. Ein Gemenge von 5 Thln. fein gepulvertem *Argyrodit*, 6 Thln. Kalisalpeter und 3 Thln. Kaliumcarbonat vertheilt man in kleine Papierpatronen und wirft diese, die jedesmalige schwache Verpuffung abwartend, nach einander in einen geräumigen, rothglühenden hessischen Tiegel, erhitzt zuletzt einige Zeit zur hellen Rothgluth und prefst die völlig flüssige Masse in ein angewärmtes eisernes Gefäfs aus. Nach dem Erkalten zeigen sich zwei Schichten, von denen die eine aus metallischem Silber, die andere aus der alkalischen Salzschmelze, die alles Germanium enthält, besteht. Diese wird zerstofsen und mit Wasser ausgekocht, wobei Eisenoxyd zurückbleibt, das man abfiltrirt. Zu dem Filtrat setzt man 7 Thle. concentrirter Schwefelsäure, dampft ab, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, löst die erhaltene saure Salzmasse in kaltem

Wasser und läſst die Lösung stehen, aus welcher sich der gröſste Theil des Germaniums als weiſses dichtes Oxyd absetzt. Nach dem Abfiltriren desselben fällt man mit Schwefelwasserstoff, röstet den aus Arsen- und Germaniumsulfid bestehenden Niederschlag, und führt ihn durch Behandlung mit Salpetersäure in Oxyd über, das man mit dem zuerst erhaltenen vereinigt, sowie durch Lösen in Fluorwasserstoffsäure und Versetzen mit Fluorkalium in das schwer lösliche Doppelfluorid verwandelt. Zur Ueberführung des *Kaliumgermaniumfluorids* in Germanium empfiehlt sich, das Doppelsalz durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalium und Schwefel oder durch längere Digestion mit Schwefelammonium in das Sulfosalz überzuführen, dessen Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure zu versetzen, danach die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu sättigen, das ausgeschiedene Germaniumsulfid abzurösten, sodann längere Zeit mit Salpetersäure zu erwärmen, den Säureüberschuſs abzudampfen, das Oxyd zu glühen und durch Reduction im Wasserstoffstrome oder besser mit Kohle in das Metall überzuführen. In letzterem Falle mengt man das Oxyd innig mit 15 bis 20 Proc. Stärkemehl, erhitzt das Gemenge in einer Porcellanreibschale auf dem Wasserbade und befeuchtet es unter Drücken und Kneten mit wenig siedendem Wasser, bis ein plastischer Teig entstanden ist, der sich zwischen den Fingern zu kleinen Kugeln formen läſst. Diese trocknet man in gelinder Wärme, schichtet sie in einem Tiegel mit Holzkohlenpulver und setzt sie etwa eine Stunde lang voller Rothglühhitze aus. Nach dem Erkalten findet man jede dieser Kugeln in einen mehr oder minder deutlich geflossenen Regulus von Germanium umgewandelt. Man entfernt hierauf die anhaftende Kohle durch Abspülen mit Wasser, bringt das Germanium in einen Porcellantiegel, überschichtet es mit gepulvertem Boraxglas und erhitzt im Gasofen zum Schmelzen, wodurch man einen einzigen sehr spröden Regulus erhält, der auch bei vorsichtigem Zerschlagen des Tiegels sich zu zerklüften pflegt. Seine Auſsenseite ist meist krystallinisch und aus der Mitte seiner Oberfläche erhebt sich eine aus Octaëdern gebildete Auftreibung. Von den Verbindungen des Germaniums hat Er die mit den Halogenen, den Alkohol-

radicalen und dem Wasserstoff näher untersucht. Das *Germaniumchlorür*, $GeCl_2$, konnte bis jetzt noch nicht rein dargestellt werden, wahrscheinlich wird es sich durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Germaniumsulfür erhalten lassen. Das durch Erhitzen von Germanium im Chlorwasserstoffstrome entstehende Product ist, wie Er schon früher vermuthet hatte, Germaniumchloroform. *Germaniumchlorid*, $GeCl_4$, läfst sich aufser den früher beschriebenen Methoden (l. c.) auch durch gelindes Erhitzen eines Gemenges von Germaniumsulfid mit Quecksilberchlorid erhalten, wobei Zinnober im Rückstande bleibt. Die flüssige Verbindung erstarrt noch nicht in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether. *Germaniumchloroform*, $GeHCl_3$. Gepulvertes Germanium, in einem Porcellanschiffchen in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas gelinde erhitzt, erglüht darin und die Glüherscheinung setzt sich auch nach Entfernung der Lampe noch einige Zeit lang fort. Der mit überschüssigem Chlorwasserstoff gemengte Dampf des Germaniumchloroforms liefs sich nur schwierig condensiren. Man erhält eine dünne, leicht zusammenfliefsende, flüchtige und eine zähere, ölige, schwerer flüchtige sowie stärker lichtbrechende Flüssigkeit. Die dünnere war das Germaniumchloroform, sie waltete ihrer Menge nach beträchtlich vor und war durch die zweite, ein Oxychlorid, milchig getrübt. Bei längerem Stehen findet jedoch die Trennung und Abscheidung von Oeltröpfchen, welche sich oben ansammeln, statt. Sowie jedoch die klare Lösung des Germaniumchloroforms mit der äufseren Luft in Berührung kommt, tritt wieder milchige Trübung ein, ein Beweis, dafs dasselbe in hohem Grade oxydirbar ist. Die Dampfdichte beträgt nach V. Meyer und Mensching bei 178° 5,55 (ber. für $GeCl_3H$ 6,21). *Germaniumoxychlorid*, $GeOCl_2$ (?). Leitet man durch Germaniumchloroform einen durch eine feine Capillare austretenden Luft- oder Sauerstoffstrom, so tritt Erhitzung ein, während sich gleichzeitig reichlich Salzsäuregas entwickelt und eine reichliche Menge der Verbindung dampfförmig mit fortführt. Dabei tritt eine stetig zunehmende Trübung ein, und die gebildeten Oeltröpfchen vereinigen sich nach und nach zu gröfseren, die erst auf der Oberfläche schwimmen, sich aber

später zu Boden senken. Die Eigenschaften der Verbindung haben sich noch nicht genau feststellen lassen. Es erscheint das Germaniumoxychlorid als eine farblose, nicht rauchende Flüssigkeit, welche weit über 100⁰ siedet, sich nicht mit dem Germaniumchloroform mischt und eine gröfsere Consistenz als dieses besitzt. Auf Glasflächen breitet es sich, ölige Streifen bildend, unter starker Adhäsion aus. — *Germaniumbromid*, $GeBr_4$. Germanium verbrennt im Bromdampf mit fahlem, gelblichem Licht zu einer leicht verdichtbaren, von überschüssigem Brom gelb gefärbten Flüssigkeit, der man durch Destillation über Quecksilber das freie Brom entziehen kann. Durch Destillation von Germanium mit Quecksilberbromid erhält man die Verbindung ohne Weiteres im farblosen Zustande. Es ist ein leicht bewegliches, stark rauchendes Liquidum, welches bei 0⁰ und wenig darunter zur weifsen krystallinischen Masse erstarrt. Beim Eingiefsen in Wasser zersetzt es sich sofort unter Ausscheidung von Oxyd. — *Germaniumfluorür*, GeF_2, ist noch nicht rein dargestellt worden. Erhitzt man Kaliumgermaniumfluorid gelinde im Wasserstoffstrom, so bildet sich eine dunkelfarbige Masse, die bei der Behandlung mit Wasser unter Hinterlassung von reducirtem, pulverförmigem Germanium eine Lösung giebt, aus welcher Schwefelwasserstoff braunrothes Sulfür niederschlägt. Germanium wird auch im fein gepulverten Zustande von Fluorwasserstoff nicht angegriffen. *Germaniumfluorid*, GeF_4. Germaniumoxyd wird von rauchender Fluorwasserstoffsäure sehr heftig unter Umherschleudern der Masse angegriffen; auch 20 procentige Säure wirkt noch sehr kräftig unter Zischen und Erhitzung ein. Es empfiehlt sich daher, um Verluste zu vermeiden, das Oxyd vorher mit Wasser zu einem Brei anzurühren. Eine derartige, unter Anwendung von überschüssigem Oxyd dargestellte, also fluorwasserstofffreie Lösung liefert beim Eindunsten über Schwefelsäure eine klare, dickliche Flüssigkeit, welche begierig Wasser anzieht, nach längerem Verweilen im Exsiccator aber zu einer weifsen, durchscheinenden, aus undeutlich ausgebildeten warzigen Krystallen bestehenden Masse von der Zusammensetzung $GeF_4 . 3H_2O$ erstarrt, welche ungemein leicht zerfliefslich ist und Glas angreift. Beim

gelindesten Erwärmen schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser; versucht man es durch Erhitzen auf dem Wasserbade zu entwässern, so bedeckt es sich mit einer weifsen Oxydhaut und löst sich nun nicht mehr klar in Wasser auf. Beim Glühen bleibt Germaniumoxyd zurück, dessen Menge jedoch nur halb so viel beträgt, als zur Darstellung des Fluorids angewandt wurde. Es geht daraus hervor, dafs im Gegensatz zu der Annahme von Krüss und Nilson (s. S. 466) *Germaniumfluorid* flüchtig ist, wie denn auch beim Erhitzen von Germaniumoxyd mit Flufsspath und Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen von Kaliumgermaniumfluorid mit verdünnter Schwefelsäure bis zum vollständigen Verjagen des Ueberschusses die Verflüchtigung des Germaniumfluorids nachgewiesen werden konnte. *Wasserstoffgermaniumfluorid*, H_2GeF_6. Wenn man die Dämpfe des Germaniumfluorids, wie man sie beim Erhitzen von Germaniumoxyd mit Flufsspath und Schwefelsäure erhält, in Wasser leitet, so erhält man eine farblose, klare Lösung von stark saurer Reaction, die bei freiwilliger Verdunstung ein dickliches, geruchloses, sehr saures Liquidum absetzt, aus welchem sich kleine Kryställchen von Germaniumoxyd ausscheiden. Der Siedepunkt liegt über dem des Wassers, im Vacuum läfst es sich schon aus dem Wasserbade abdestilliren. Zusatz von wenig Ammoniak läfst die Flüssigkeit unverändert, mehr erzeugt einen voluminösen Niederschlag von Oxyd. Kalilauge und Kaliumsalze bewirken eine reichliche Fällung von *Kaliumgermaniumfluorid*, K_2GeF_6, das sich zuerst gallertartig ausscheidet, aber schon beim Umrühren in ein zartes, dichtes Krystallmehl übergeht. Es ist in kochendem Wasser ziemlich reichlich, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol nicht löslich. Aus heifs gesättigter Lösung scheidet es sich in kleinen, gut ausgebildeten, hexagonalen Krystallen (Combination der Basis mit der Pyramide) ab, während beim langsamen Verdunsten sich sechsseitige Täfelchen oder Blättchen absetzen. Beim Erhitzen zur Rothgluth schmilzt es, und bei voller Rothgluth zieht sich die geschmolzene Masse an der Tiegelwandung empor, wobei man das Entweichen weifslicher Dämpfe beobachtet. *Germaniumäthyl*, $Ge(C_2H_5)_4$, bildet sich bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Germaniumchlorid unter Kühlung und Zersetzung

der erstarrten Masse mit Wasser. Die auf dem Wasser schwimmende Oelschicht wird mit Aether aufgenommen, der Aether abdestillirt, das zurückbleibende Germaniumäthyl mit Chlorcalcium entwässert und im Schenkelrohr bei 160° überdestillirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem, lauchartigem Geruch, mit Wasser nicht mischbar, siedet gegen 160°, verdunstet aber schon bei gewöhnlicher Temperatur. Der Sauerstoff der Luft ist darauf ohne Einwirkung, es läfst sich jedoch leicht entzünden und verbrennt dann mit düster gelbrother Flamme unter Ausstofsung eines weifsen Rauchs von Germaniumoxyd. Mit Sauerstoff giebt der Dampf ein heftig verpuffendes Gemenge. Seine Dampfdichte ist nach V. Meyer und J. Mensching 8,50 (ber. 6,51). Eine *Verbindung des Germaniums mit Wasserstoff* konnte bis jetzt nicht erhalten werden. Beim Eintragen von Germanium in schmelzendes Kalihydrat findet ein knatterndes Geräusch statt, wobei das Germaniumstückchen von einem Kranz hervorbrechender Gasflämmchen umgeben ist. Das sich entwickelnde Gas scheint jedoch lediglich Wasserstoff zu sein. Aller Wahrscheinlichkeit nach vermag das Germanium das Silicium im Ultramarin zu ersetzen und ein tiefblau gefärbtes *Germanium-Ultramarin* zu geben; wenigstens nehmen die Tiegel, in welchen *Germaniumsulfid* abgeröstet und durch Behandlung mit Salpetersäure in Oxyd übergeführt worden war, eine ultramarinblaue Färbung an, wenn man hinterher ein Gemenge von Soda und Schwefel darin schmilzt.

G. Krüss und L. F. Nilson[1]) stellten *Germaniumfluorid* und dessen *Kaliumfluoriddoppelsalz* dar. Das Germaniumfluorid erhält man leicht durch Auflösen von Germaniumoxyd in Flufssäure. Ist die letztere concentrirt, so löst sich das Oxyd unter Zischen momentan. Die Lösung, mit Schwefelsäure eingedampft, läfst nicht analog den Lösungen des Fluorsiliciums das freie Fluorid entweichen, sondern scheidet das Oxyd unter Entwickelung von Fluorwasserstoff wieder vollständig ab[2]). Versetzt man die Lösung des Fluorgermaniums mit saurem Fluorkalium, so scheidet sich

[1]) Ber. 1887, 1696. — [2]) Vergl. die Mittheilung S. 465.

Kaliumgermaniumfluorid, GeF_6K_2, zuerst als gallertartiger Niederschlag aus, welcher sich schnell zu Boden setzt und krystallinisch wird, sowie zu einem weifsen krystallinischen Pulver austrocknet. Es gleicht sehr dem Kaliumsiliciumfluorid, nur schmilzt es in der Rothgluth nicht, löst sich leicht in heifsem Wasser, schwer in kaltem. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet es schöne Tafeln, beim Verdunsten der kalt gesättigten Lösung im Vacuum millimeterlange zugespitzte Prismen. Die Krystalle sind nach Brögger und Paykull hexagonal $a : c = 1 : 0,80398$, Combinationen: $2P, 0P, \infty P2$.

Metalle.

Ch. Göttig[1]) wollte durch Krystallisation von *Kali- und Natronhydrat* aus alkoholischer Lösung mehrere neue Hydrate desselben krystallisirt erhalten haben. Wie Er[2]) sich später überzeugte, enthielten die abgeschiedenen Krystalle neben Wasser auch noch Krystallalkohol, so dafs die von Demselben aufgestellten Formeln, welche nur aus dem Alkaligehalt abgeleitet wurden, einer Berichtigung bedürfen[3]). Auch die von Demselben als besonders charakteristisch für Seine neuen (!) Hydrate angegebene Eigenschaft: auf Wasser geworfen, lebhaft auf demselben zu rotiren, ist wohl dem Gehalt dieser Hydrate an Alkohol zuzuschreiben.

Derselbe[4]) hat auch das *Lithionhydrat* aus Alkohol zu krystallisiren versucht. Aus heifs gesättigter, alkoholischer Lösung bleibt als Verdampfungsrückstand eine Verbindung, deren Lithiumgehalt meistens mit der Formel $(LiOH)_2 . 5H_2O$ im Einklang steht. Aus wasserreicherem Alkohol, worin das Lithionhydrat in

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 35, 560; Ber. 1887, 543, 1094. — [2]) J. pr. Chem. [2] 36, 56; Ber. 1887, 1907. — [3]) Vgl. JB. f. 1886, 389 und eine weitere Mittheilung desselben Verfassers „Ueber den Einflufs der Wärme auf die Krystallwasserverbindung des Natriummonosulfids"; J. pr. Chem. [2] 35, 89. — [4]) Ber. 1887, 2912.

gröfserer Menge sich löst, scheidet sich ein Hydrat, $LiOH.H_2O$, ab, das unter dem Mikroskop aus spiefsigen Krystallen bestehend sich erweist. Gegenüber der in Fresenius' Lehrbuch der analytischen Chemie S. 227 angeführten Bemerkung, dafs ein *saures schwefels. Lithium* nicht existirt, und dafs daher ein Ueberschufs an Schwefelsäure leicht durch blofses Glühen entfernt werden könne, theilte Er Versuche mit, nach denen durch Verdampfen von Lithiumsulfat mit überschüssiger Schwefelsäure nach längerem Erhitzen auf 340° ein Salz erhalten wurde, welches keine sichtbaren Dämpfe von Schwefelsäure mehr abgab, und das beim Glühen eine dem sauren Salz entsprechende Menge Schwefelsäure abgab.

P. de Mondésir[1]) hat beobachtet, dafs das nur 1 Mol. Wasser enthaltende *Natriumcarbonat* die Kohlensäure äufserst langsam, wenn überhaupt, absorbirt. Mengt man demselben jedoch einige Procente festes Natriumdicarbonat bei, so findet sofortige Absorption unter merkbarer Wärmeentwickelung statt.

Derselbe[2]) hat auch über die Darstellung des in der Natur als *Urao* oder *Trona* vorkommenden *4/3-kohlens. Natriums*, $3Na_2O\ 4CO_2 . 5H_2O$, Mittheilungen gemacht. Er erhielt dasselbe beim Abdampfen gröfserer Mengen von Wasser aus der grofsen Quelle von *Royat*, nachdem ein Theil des Natriumcarbonats sich abgeschieden und die Lösung mit Chlornatrium sich gesättigt hatte. Dieses Salz ist sehr beständig in gesättigten Kochsalzlösungen, wahrscheinlich weil es darin sehr wenig löslich ist. In reinem Wasser ist es nur über 25° und in Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von neutralem Carbonat beständig. Ein Ueberschufs an solchem ist zu seiner Bildung immer nöthig. Höhere Temperaturen begünstigen dieselbe; die Anwesenheit von Kochsalz gestattet jedoch die Temperatur zu erniedrigen und die Menge des neutralen Carbonats zu vermindern. Es ist leicht, die Bildung dieser Verbindung des neutralen Carbonats mit dem Dicarbonat in einigen Augenblicken zu zeigen. Man nimmt 100 Thle. zerdrückter Sodakrystalle, 20 Thle. Wasser und 20 Thle. gut gesättigten und fein gepulverten Dicarbonats, bringt das Ganze in

---

[1]) Compt. rend. **104**, 1102. — [2]) Compt. rend. **104**, 1505.

einen Glaskolben und schüttelt, um die Krystalle soviel als möglich zu lösen, ohne die Temperatur von 20° zu überschreiten. Man erhält so einen klaren, beweglichen Brei. Erhitzt man nun jetzt vorsichtig, so sieht man, sobald die Temperatur 25° überschritten hat, die Verbindung sich vollziehen. Die weißen, glanzlosen Spitzen des Dicarbonats verschwinden beinahe ganz, das Aussehen der Masse verändert sich vollständig und wird so dick, daſs man das Gefäſs umkehren kann. Um die Verbindung im reineren Zustande zu erhalten, verfährt man besser folgendermaſsen: 100 Thle. Wasser, 28 Thle. Kochsalz und 28 Thle. Sodakrystalle werden nahe bis zum Kochen erhitzt, man bringt dazu in kleinen Portionen 8 Thle. Natriumdicarbonat und 27 Thle. Sodakrystalle, beide durch Zusammenreiben innig mit einander gemengt. Nach der vollständigen Lösung läſst man sehr langsam erkalten und entfernt nach eingetretener Krystallisation die Mutterlauge durch Abgieſsen und Abtropfenlassen, wobei man gut daran thut, die Temperatur nicht unter 20° herabsinken zu lassen. Das so erhaltene Salz hat alle Eigenschaften des natürlichen Uraos, seine Härte, die gleiche Krystallform mit den gleichen Flächen; die vorhandenen Streifen haben jedoch bis jetzt eine genauere Messung der Winkel verhindert.

Carter Napier Draper[1]) hat die *Löslichkeit des Lithiumcarbonats* in Wasser bestimmt und gefunden, daſs in der Lösung von 15° 1,4787 Proc., in der Lösung bei 100° 0,7162 Proc. Carbonat enthalten sind. Die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur ist daher nahezu um 50 Proc. gröſser, als bisher angegeben worden ist. Wasser von 100° löst dagegen nur die Hälfte der Quantität, die sich in Wasser von 15° zu lösen vermag.

F. A. Flückiger[2]) machte einige Bemerkungen über das *Lithiumcarbonat.* Zur Darstellung der reinen Verbindung erhitzt man eine bei möglichst niederer Temperatur gesättigte Auflösung des Carbonats auf 90° und filtrirt die sich abscheidenden Kryställchen (unter dem Mikroskop ungleich sechsseitige

[1]) Chem. News 55, 169. — [2]) Arch. Pharm. [3] 25, 509.

Säulen) sogleich ab. Beim langsamen Verdunsten an gewöhnlicher Temperatur entstehen übersättigte Lösungen bis zu 1,0278 specifischem Gewicht. Die bei 15° gesättigte Lösung zeigt ein specifisches Gewicht von 1,014, die bei 0° gesättigte Lösung ein solches von 1,0168. Die erstere enthält 1 g $LiCO_3$ in 70 g Wasser, die letztere 1 g $LiCO_3$ in 64,6 g Wasser. Bei Verunreinigungen mit leichter löslichen Salzen, wie Natriumcarbonat, nimmt das specifische Gewicht beträchtlich zu, so dafs man die Bestimmung des letzteren, und zwar der gesättigten Lösung, zur Prüfung der Reinheit des Lithiumcarbonats benutzen kann. Die Prüfungsmethode wird wesentlich verschärft, wenn man das Salz mit 20 Thln. Wasser kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es geht dann noch weniger Carbonat in Lösung und das Filtrat, auf 15° abgekühlt, wird immer ein specifisches Gewicht unter 0,013 zeigen. Als fernere Eigenthümlichkeit des Lithiumcarbonats erscheint die leichte Schmelzbarkeit desselben, die schon in einem Glasrohr gezeigt werden kann, während die Carbonate des Natriums, Kaliums und Magnesiums unter diesen Umständen sich nicht schmelzen lassen.

H. Lescoeur[1]) schlofs wie Müller-Erzbach[2]) aus den Dissociationsspannungen der Verbindungen des *Chlorbaryums* mit Wasser auf zwei bestimmte *Hydrate*, $BaCl_2 . 2H_2O$ und $BaCl_2 . H_2O$. Das letztere, dessen Existenz auch schon von Thomsen[3]) aus thermochemischen Gründen vermuthet wurde, erhält man leicht beim Erhitzen des gewöhnlichen Salzes auf 60 bis 65°. Bei niederen Temperaturen nimmt das krystallisirte Chlorbaryum, wenn auch langsam, noch mehr Wasser auf, woraus Er die Existenz eines neuen, wasserreicheren Hydrats ableitet. Aus der Thatsache, dafs übersättigte Chlorcalciumlösungen durch Zusatz des gewöhnlichen, krystallisirten Chlorbaryums sofort Krystalle von $CaCl_2 . 6H_2O$ abscheiden, schliefst Er, dafs dieses Hydrat die Zusammensetzung $BaCl_2 . 6H_2O$ besitze und isomorph mit dem krystallisirten Chlorcalcium sei.

---

1) Compt. rend. **104**, 1511; Bull. soc. chim. [2] **48**, 29. — 2) JB. f. 1886, 145. — 3) Thermochemische Untersuchungen, Bd. III, S. 160.

W. Müller-Erzbach[1]) hat, um die Zusammensetzung der *Verbindungen des Baryts und Strontians mit Wasser* festzustellen, den Dampfdruck dieser auf verschiedene Weise dargestellten Körper aufs Neue bestimmt, und stets für Baryumhydroxyd die schon früher[2]) angegebenen Verbindungen mit einem, zwei, sieben und acht Mol. Wasser, für Strontiumhydroxyd dagegen nur drei mit einem, sieben und acht Mol. angezeigt gefunden. Bei 15° beträgt die Dampfspannung der Verbindung $BaH_2O_2 . 8H_2O$ 11,4 mm, von $BaH_2O_2 . 3$ bis $7 H_2O$ 2,46 mm, von $BaH_2O_2 . 2H_2O$ 1,3 mm, von $BaH_2O_2 . H_2O$ 0 mm; von $SrH_2O_2 . 8H_2O$ 9,4 mm, von $SrH_2O_2 . 2$ bis $7 H_2O$ 3,2 mm und von $SrH_2O_2 . H_2O$ 0 mm. Als aus beiden Hydroxyden das Wasser bis auf 1 Mol. verdampft war, wurden sie an feuchte Luft gebracht, bis sie 2 weitere Mol. Wasser aufgenommen hatten. Die so gebildeten Verbindungen zeigten genau das Verhalten der gewöhnlichen, diejenige des Strontians verlor alles aufgenommene Wasser unter constantem Druck, während beim Baryt an der Grenze der Verbindung $BaH_2O_2 . 2H_2O$ die Dampfspannung sprungweise von 2,5 mm herabging und dann wieder dauernd auf 1,3 mm stehen blieb. In gleicher Weise liefsen die Versuche bei höherer Temperatur, die bis zu 70° ausgeführt wurden, den Unterschied zwischen den einzelnen Verbindungen mit Deutlichkeit hervortreten.

Nach J. A. Wanklyn[3]) ist das Gewicht von 1 Liter *Kalkwasser* mit 1,344 g CaO im Liter 1002,35 g, wenn destillirtes Wasser bei derselben Temperatur 1000,00 g wiegt. Es ergiebt sich daraus, dafs bei der Bildung des Kalkwassers eine aufserordentliche Contraction stattfindet. Denn vor der Lösung nahm der Kalk im Gewicht von 1,344 g 0,5 ccm ein, das damit zusammengebrachte Wasser hatte das Volumen 1001 ccm = 1001 g, welche zusammen 1 Liter Kalklösung bildeten. Die Contraction beträgt daher das Dreifache vom Volumen des Kalks, der sich in dem Wasser löst, um Kalkwasser zu bilden.

Verri und Trottarelli[4]) haben eine gröfsere Anzahl von

---

[1]) Ber. 1887, 1628. — [2]) Vgl. Lescoeur, JB. f. 1883, 347. — [3]) Chem. News 55, 217. — [4]) Gazz. chim. ital. 17, 385.

Kalksteinen und *Puzzolanen* verschiedener Formationen in dem Becken von *Trevere* analysirt.

G. A. Faurie [1]) empfahl zur *Reduction der Thonerde* folgendes Verfahren: 2 Thle. reine und fein gepulverte Thonerde werden mit Petroleum zu einem Teig angemacht und mit 1 Thl. Schwefelsäure versetzt. Wenn die gelbe Farbe gleichmäfsig und die Masse ganz homogen geworden ist, sowie Schwefelsäure sich zu entwickeln anfängt, bringt man sie in eine Papierkapsel und wirft das Ganze in einen zur Rothgluth erhitzten Tiegel, um das Petroleum zu zerstören. Nach dem Erkalten nimmt man das erhaltene, compacte Product heraus, pulverisirt es sorgfältig und mengt es mit seinem gleichen Gewicht eines gepulverten Metalls. Dieses Gemenge wird in einen Graphittiegel gebracht, und der wohl verschlossene Tiegel in einem Gebläseofen zur Weifsgluth erhitzt. Nach dem Erkalten findet man inmitten eines schwarzen, metallischen Pulvers Körner einer mehr oder weniger reichen Aluminiumlegirung. Dieses Verfahren zur Reduction der Thonerde läfst sich auch für *Kieselsäure*, *Kalk*, *Magnesia* u. s. w. anwenden.

Fremy und Verneuil [2]) haben, in Fortsetzung der von Fremy und Feil [3]) gemachten Beobachtungen über die Darstellung *künstlicher Rubine*, die Einwirkung der Fluoride auf die Thonerde genauer untersucht. Nachdem Sie festgestellt hatten, dafs der Kieselsäuregehalt der Tiegel ohne Einflufs auf die erhaltenen Resultate ist, zeigten Sie ferner, dafs in der Glühhitze beinahe alle Fluoride die Krystallisation der Thonerde hervorzurufen vermögen. Läfst man auf ein bestimmtes Gewicht *Fluorcalcium* wechselnde Mengen *Thonerde* bei der höchsten Temperatur, die man mit einem Windofen hervorbringen kann, einwirken, so zeigt sich das überraschende Resultat, dafs mit 1 Gewichtstheil Fluorcalcium bis zu 12 Gewichtstheilen und wahrscheinlich noch mehr Thonerde in den krystallisirten Zustand übergeführt werden können. Sie fanden ferner, dafs das Fluorcalcium gar nicht in Berührung mit der Thonerde zu sein braucht (es kann durch

---

1) Compt. rend. **105**, 494. — 2) Compt. rend. **104**, 737, 738. — 3) JB. f. 1877, 1271.

ein perforirtes Platinblech getrennt gehalten werden), um dieselbe fast vollständig in den krystallisirten Zustand überzuführen. Wurde die Thonerde vorher mit einer kleinen Menge Chromsäure gemischt, so liefsen sich Rubinkrystalle erhalten, welche durch die Schönheit ihrer Form und ihre rothe Farbe ausgezeichnet waren. Die Thonerde verliert daher, ohne in Berührung mit dem Fluorcalcium zu sein, lediglich durch die Wirkung der beim Calciniren des Fluorcalciums an der Luft entweichenden Dämpfe ihren amorphen Zustand und verwandelt sich in Krystalle. Der bei sehr hoher Temperatur sich hierbei entwickelnden Fluorwasserstoffsäure dürfte ein wesentlicher Antheil an dieser Reaction zukommen.

P. de Boissieu [1]) hat im Gegensatz zu den Angaben von Maumené [2]) im *Kalialaun* und *Chromalaun* nie mehr als 12 Mol. Krystallwasser nachzuweisen vermocht, dagegen scheint nach den von Ihm beobachteten Tensionsspannungen die Existenz einer wasserärmeren Verbindung wahrscheinlich zu sein. Auf eine Erwiderung von E. J. Maumené [3]) sei hier nur hingewiesen.

J. Juttke [4]) theilte Versuche über die Bindung des *Krystallwassers in Alaunen* mit. Im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure verliert der *gewöhnliche Alaun* $9^1/_2$ Mol., der *Chromalaun* 6 bis $6^1/_2$ Mol., der *Eisenammoniumalaun* 10 bis $10^1/_2$ Mol. seines Krystallwassers. Bei 100° im Luftbade giebt der gewöhnliche Alaun nach 45 Stunden $8^1/_2$ bis 9 Mol. seines Krystallwassers ab; wenn man aber die nach dem Schmelzen entstehende Kruste durch Pulvern zerstört, so läfst sich bei 100° sämmtliches Krystallwasser forttreiben. Auch *Chromalaun* und *Eisenammoniumalaun* geben ihre 12 Mol. Krystallwasser ab, ohne in Wasser unlöslich zu werden und eine Zersetzung zu erleiden. Bei 20 bis 30° verliert der Alaun noch nichts an Gewicht; bei 34° beginnt der Austritt von Wasser, nach 85 Stunden waren $2^1/_2$ Mol. entwichen. Bei 42° gehen $5^1/_2$ Mol., bei 65° bis 91° $9^1/_2$ Mol. und bei 100° 12 Mol. Wasser fort.

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 47, 494. — [2]) JB. f. 1886, 149, 398. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 47, 743. — [4]) Chem. Centr. 1887, 777, Ausz. aus Inaugural-Dissert. Berlin.

A. Gorgeu[1]) hat die *Einwirkung der Thonerde, des Kaolins und gewöhnlichen Thons auf geschmolzenes Chlorcalcium* näher untersucht. Bei Rothgluth und Gegenwart von feuchter Luft wandelt es diese Substanzen nach und nach in krystallisirte, in Säuren lösliche Verbindungen um. Die mittelst *Thonerde* erhaltenen Krystalle sind farblose, durchsichtige, einfach brechende, modificirte Tetraëder, welche der Formel $6 Al_2O_3 . 10 CaO . CaCl_2$ entsprechen. Sie werden langsam durch kochendes Wasser zersetzt. Der *Kaolin*, rein oder mit Kieselsäure gemischt, scheint verschiedene Verbindungen hervorzurufen. Anfangs erhält man einfach brechende Krystalle von der Form des Granats, bei längerer Einwirkung tetraëdrische Krystalle von der Zusammensetzung $3 SiO_2 . 3 Al_2O_3 . 6 CaO . 2 CaCl_2$.

J. R. Strohecker[2]) hält in Erwiderung auf die von Blomstrand[3]) an Seiner[4]) Mittheilung geübten Kritik Seine Angaben über das Vorkommen von *Ceriterden* in den *Hainstädter Thonen* aufrecht und giebt Methoden (?) an, um die seltenen Erden aus diesen Thonen abzuscheiden.

G. Krüss und L. F. Nilson[5]) haben in einer gröſseren Abhandlung, welche nicht wohl einen Auszug gestattet, Ihre Beobachtungen über die Componenten der Absorptionsspectra erzeugenden *seltenen Erden* veröffentlicht. Als Material dienten die Erden aus den *Thoriten* von Brevig und Arendal, aus dem *Wöhlerit*, aus *Fergusonit* von Ytterby und Arendal, aus den *Euxeniten* von Hitterö und Arendal, sowie eine reichliche Menge *Didym* aus *Cerit* von Bastnäs. Das Resultat war, daſs an Stelle des Erbiums, Holmiums, Thuliums, Didyms und Samariums die Existenz von mehr denn 20 Elementen anzunehmen ist.

Die von G. H. Bailey[6]) gegen diese aus Ihren Beobachtungen sich ergebende Schluſsfolgerung (bezüglich der Existenz neuer Elemente) gemachten Einwendungen, die darin gipfeln, daſs man auf

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 48, 51. — [2]) Arch. Pharm. [3] 25, 775; Chem. News 56, 175. — [3]) JB. f. 1886, 407. — [4]) JB. f. 1886, 407. — [5]) Ber. 1887, 2134 bis 2171; Chem. News 56, 74, 85, 135, 145, 154, 165, 172. — [6]) Ber. 1887, 2769.

Schwierigkeiten stöfst bei der Beurtheilung der Intensität der Absorptionsstreifen und bei der Vergleichung von deren Werthen, welche in Lösungen bestimmt, von denen einige gröfsere, andere kleinere Mengen von Erden enthalten, weil 1) im Allgemeinen die nach Violett hin liegenden Streifen mehr unter der Verdünnung leiden als die nach Roth zu liegenden, und die schmalen Streifen bei der Verdünnung mehr beeinflufst werden als die breiteren; weil 2) es unmöglich sei, Beobachtungen, die an Erbium und Samarium enthaltenden Lösungen angestellt wurden, mit solchen zu vergleichen, welche die Nitrate dieser Elemente nicht enthalten, indem z. B. Didymstreifen im Blau durch die diffusen Streifen verdeckt und deshalb übersehen werden können; endlich 3) die Veränderung der Absorptionsstreifen bei Gegenwart wechselnder Mengen freier Salpetersäure nicht berücksichtigt worden sei: weisen Sie [1]) im einzelnen zurück, worauf wieder von Bailey [2]) eine Erwiderung erfolgt.

Helge Bäckstrem und Gunnar Paykull [3]) haben das Volumen und den Kohlenstoffgehalt der bei der Auflösung von *Eisen* in Säuren entwickelten Gasarten bestimmt. Ihre Resultate sind in folgender Tabelle enthalten.

Kohlenstoff im Eisen Proc.	Eisensorte	Cubikcentimeter Gas aus 1 g Eisen	Kohlenstoff im Gas Proc.
0,00	Reines Eisen soll entwickeln . . .	399,6	—
0,11	Eggertz' Normaldraht	398,7	—
0,20	Eisendraht	396,9	—
0,50	„ von Bofors	378,5	0,346
0,60	Eisen	391,3	—
1,00	Stahldraht	356,0	0,242
1,00	Bessemerstahl mit 0,13 Graphit . .	383,2	0,776
1,30	Eggertz' Normaldraht	353,3	0,492
3,28	Weifses Roheisen mit 0,41 Graphit .	297,8	1,94
3,80	Graues Roheisen mit 3,45 Graphit .	283,3	—
4,24	Weifses Roheisen	296,3	2,806
6,37	Ferromangan, 84,30 Proc. Mn, 7,72 Proc. Fe	287,5	3,80

[1]) Ber. 1887, 3067. — [2]) Ber. 1887, 3325. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1887, 683 bis 687.

Sie haben ferner zur Vervollständigung Ihrer Versuche auch den Einflufs der Härtung des *Stahls* auf die Menge des beim Auflösen in gasförmige Verbindungen übergehenden Kohlenstoffs bestimmt und gefunden, dafs gehärteter Stahl ein gröfseres Volumen von einem an Kohlenstoff reicheren Gas giebt als ungehärteter.

A. Gorgeu[1]) hat krystallisirtes *Eisenoxyduloxyd* durch Erhitzen von Eisen oder Schwefeleisen mit schmelzendem Natriumsulfat dargestellt. Taucht man Eisendrähte oder besser Eisendrehspäne in geschmolzenes Natriumsulfat, so zeigt sich eine reichliche Entwickelung von schwefliger Säure, und untersucht man nach einigen Minuten die Schmelze, so findet man, dafs eine kleine Menge freien Natriumoxyds, Natriumsulfit, ein Doppelsulfür von Eisen und Natrium und ein Eisenoxyduloxyd entstanden ist, welches letztere zwei- bis viermal reicher an Eisenoxydul ist als das gewöhnliche. Fährt man jedoch mit dem Erhitzen fort, so oxydirt sich allmählich das Ferrit, die Sulfüre und Sulfite verschwinden, und wenn die Masse klar geschmolzen ist, so löst Wasser nur noch Natriumsulfat, während alles Eisen in krystallisirtes *Magneteisen* umgewandelt ist. Das schwefelsaure Natron hat daher in Wirklichkeit die Rolle eines sulfurirenden und oxydirenden Agens gespielt, den anfänglich abgegebenen Sauerstoff aber wieder aus der umgebenden Atmosphäre aufgenommen. Kaliumsulfat wirkt wie das Natriumsulfat. Die Sulfide des Eisen üben eine noch mehr energische Wirkung auf die Alkalisulfate aus. Es entwickelt sich anfangs viel schweflige Säure, und die zuerst gebildeten Producte sind dieselben wie mit metallischem Eisen. Hat man das Schmelzen so lange fortgesetzt, bis die Schmelze kein Sulfit mehr enthält, so erhält man krystallisirtes Eisenoxyduloxyd frei von Schwefel. Die gewonnenen Krystalle des Magneteisens sind um so zahlreicher und besser ausgebildet, je reichlicher das Doppelsulfid des Eisens und Alkalimetalls entstanden war. Die besten Krystallisationen (Octaëder bis zu 1 mm Gröfse) erhielt Er, wenn Er das Natriumsulfat durch ein Gemenge

[1]) Compt. rend. 104, 1174; Bull. soc. chim. [2] 47, 748.

von Schwefelnatrium und Natriumsulfit ersetzte. Mit einem solchen Gemisch läfst sich auch *Eisenoxyd* und *Eisencarbonat* in das Oxyduloxyd überführen. Bei Anwendung von Natriumsulfat ist dagegen ein reducirender Körper erforderlich. Das so erhaltene krystallisirte Eisenoxyduloxyd scheint mit dem natürlich vorkommenden *Magneteisenstein* identisch zu sein. Es ist magnetisch, giebt einen schwarzen Strich, zeigt den metallischen Glanz und die Form undurchsichtiger Octaëder, welche manchmal durch kleine Flächen des Rhombendodekaëders modificirt sind. Es besitzt die Härte 6 bis 6,5, auch seine Dichte 5,21 bis 5,25 entspricht der des natürlich vorkommenden. Die Krystalle des reinen Oxyds werden weder von kochendem Wasser, noch von dem Wasserdampf und der Kohlensäure bei heller Kirschrothgluth angegriffen. Verdünnte Salzsäure und Salpetersäure greifen sie nicht an, concentrirte Säuren, selbst Königswasser lösen sie nur langsam auf. An der Luft geglüht, verwandelt es sich in reines, nicht magnetisches Eisenoxyd. Das aus Eisencarbonat erhaltene besitzt dagegen, wohl in Folge der Beimengung eines Ferrits, magnetische Eigenschaften.

R. Engel[1]) hat im weiteren Verfolg Seiner[2]) Untersuchungen über die *Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Metallchloride* eine *Chlorwasserstoffverbindung des Eisenchlorids* dargestellt. Behandelt man käufliches Eisenchlorid mit Salzsäuregas, so wird dasselbe allmählich flüssig, und schliefslich bleibt nur ein braunes, pulverförmiges Oxychlorid zurück, das man durch Abfiltriren durch Glaswolle beseitigt. Läfst man die Lösung über festem Kali- oder Natronhydrat stehen, so scheidet sich das *Hydrat* $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ in goldgelben, nierenförmigen Krystallen ab. Erhitzt man es dagegen auf 100°, so verliert es Wasser und Salzsäure, und läfst man jetzt nach einigen Stunden erkalten, so scheiden sich die prächtig granatrothen Krystalle des *Hydrats* $Fe_2Cl_6 . 5 H_2O$ aus, das man auf anderem Wege nur schwierig herstellen kann. Läfst man auf dieses Hydrat voll-

[1]) Compt. rend. **104**, 1708; Bull. soc. chim. [2] **48**, 91. — [2]) JB. f. 1886, 439, 446.

kommen trockenes Salzsäuregas einwirken, so verflüssigt es sich vollständig und die mit Salzsäure gesättigte Lösung hat bei 25° das specifische Gewicht 1,707 sowie die Zusammensetzung $Fe_2Cl_6 . 5H_2O . 22HCl$. Kühlt man auf 0° ab, so bilden sich grofse, durchsichtige, bernsteingelbe Krystallblätter von der Formel $Fe_2Cl_6 . 2HCl . 4H_2O$. Wie alle Chlorhydrate der Metallchloride enthält auch diese Verbindung Krystallwasser und ist leichter löslich als das Chlorid für sich. — Im Anschlufs hieran machte Er noch Angaben über die Löslichkeit des *Quecksilberchlorids* bei wechselnden Mengen Salzsäure, auf welche hier verwiesen sei.

P. Sabatier[1]) bemerkte dazu, dafs Er schon früher[2]) die *Chlorwasserstoffverbindung des Eisenchlorids* dargestellt und für dieselbe die gleiche Zusammensetzung wie Engel gefunden habe.

H. Baubigny[3]) hat wie früher[4]) das Verhalten der Nickelsalze nun auch das der *Kobaltsalze* gegen Schwefelwasserstoff untersucht und ist fast zu denselben allgemeinen Gesetzen gelangt. Die erhaltenen Resultate variiren nach der Concentration der Lösung, nach der Natur der Säure des Salzes, nach den Gewichtsverhältnissen der Säure und Metall, nach der Menge der freien Säure und des Lösungswassers, nach dem Zustande der Sättigung mit Schwefelwasserstoff und nach noch anderen Bedingungen, von denen namentlich die Temperatur und die Dauer des Versuchs anzuführen sind. Der einzige Unterschied besteht in der verhältnifsmäfsig gröfseren oder geringeren Leichtigkeit, mit welcher die Umwandlung in das Sulfür stattfindet. Das neutrale *Kobaltsulfat* verwandelt sich in krystallinisches Sulfür, wenn man die neutrale Lösung mit Schwefelwasserstoff sättigt und im zugeschmolzenen Rohr bei 12 bis 15° sich überläfst. Die Fällung des Nickelsulfats ist etwas vollständiger als die des Kobaltsulfats. Ein unter ganz gleichen Bedingungen angestellter vergleichender Versuch ergab nach fünf Tagen etwas mehr Nickelsulfür als Kobaltsulfür. Aus diesen vergleichenden Resultaten ergiebt sich

---

[1]) Compt. rend. 104, 1849. — [2]) JB. f. 1881, 1115. — [3]) Compt. rend. 105, 751, 806. — [4]) JB. f. 1882, 295 u. ff.

jedoch nicht, daſs sich das *Schwefelkobalt* schwieriger bildet als das Schwefelnickel. Im Gegentheil, wenn man die beiden Lösungen mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, beobachtet man bei dem Kobaltsalz sofortige Bräunung, während das Nickelsalz erst nach einigen Minuten eine Aenderung seiner Farbe erkennen läſst. Ein zweiter Versuch, der beweist, daſs die Kobaltsalze sich wenigstens ebenso leicht wie die des Nickels in Sulfür verwandeln, ist der folgende: Man löst in gleichen Volumen 3 procentiger Essigsäure 0,4 g Kobalt- und *Nickelsulfat*, sättigt die Lösungen bei 0° mit Schwefelwasserstoff und schmilzt die Flaschen zu. Die Nickellösung wird zunächst nicht verändert, während in der Kobaltlösung schon nach vier Stunden eine erhebliche Menge von krystallinischem Sulfür bemerkt werden kann, und wenn am Ende des dritten Tages der erste kleine Krystall von *Nickelsulfür* sich zu zeigen beginnt, sind in der Kobaltlösung schon mehr als 80 Proc. in Sulfür verwandelt. In der Kälte kann die Essigsäure die Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Kobaltsalze wie bei den Nickelsalzen vollständig aufheben. Bei einem Gehalt von 25 Proc. Essigsäure in der Lösung bildet sich keine Spur von Kobaltsulfür mehr. Noch mehr wird die Fällbarkeit der beiden Metalle durch stärkere Mineralsäuren, z. B. Schwefelsäure, beeinfluſst. Wenn die Menge der freien Schwefelsäure die Hälfte von der im Salze enthaltenen beträgt, findet auch nach Tagen keine Einwirkung statt. Jedoch müssen die Lösungen mindestens 0,150 g Salz im Liter enthalten, weil sonst die freie Säure vernachlässigt werden kann. Es versteht sich von selbst, daſs es bei diesen Vorgängen um Anfangsbedingungen sich handelt, denn bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf eine ursprünglich neutrale Lösung vermehrt sich die Menge der freien Säure proportional mit dem Gewicht des gebildeten Sulfids. Das Kobaltsulfid muſs daher wie das Nickelsulfid eine vermittelnde Rolle spielen. Thatsächlich hört auch die Reaction auf, wenn man das Schwefelmetall entfernt, wie umgekehrt die Umwandlung des Sulfats in das Sulfür auch in einer angesäuerten Lösung beginnt, wenn man ein der Menge der freien Säure nahezu äquivalentes Gewicht des Metallsulfids hinzugefügt hat. Wie Er fest-

gestellt hat, ist die Umwandlung des Sulfats in das Sulfür um so rascher, je gröfser die Tension des gelösten Schwefelwasserstoffs, also je höher die Temperatur ist. Für das Nickelsalz ist dabei die Umwandlung in das Sulfür nahezu absolut, während bei dem Kobaltsalz eine etwas weniger vollständige Fällung stattfindet. Nimmt man dazu die Thatsache, dafs eine Lösung des neutralen Nickelsulfats, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, in der Kälte mehr Sulfür nach einigen Tagen giebt, als eine identische Kobaltsulfatlösung unter den gleichen Bedingungen, so scheint, da, wie Er nachgewiesen hat, die Kobaltsalze sich leichter in Sulfür umwandeln als die des Nickels, wenn die Lösung neutral oder sehr wenig sauer ist, daraus hervorzugehen, dafs die umgekehrte Reaction stattfindet, wenn die Säure sich vermehrt. Ist dem so, so wird die Differenz zwischen den Gewichten des Nickel- und Kobaltsulfürs um so mehr hervortreten, je concentrirter die Salzlösungen sind, denn die Acidität wird proportional der Menge des zersetzten Sulfats sein. Da die Grenze der Fällung rascher in der Hitze als in der Kälte erreicht ist, so hat Er die Versuche bei 100° ausgeführt. 1,2 g des Salzes wurden in 140 ccm Wasser gelöst und, nachdem die Lösung mit Schwefelwasserstoff bei 0° gesättigt worden war, im zugeschmolzenen Rohr drei Stunden auf 100° erhitzt. Nach der Abscheidung der Sulfide enthielt die Kobaltlösung noch 0,041 g Sulfat, die Nickellösung nur noch 0,006 g lösliches Salz. Die Differenz wird noch gröfser, wenn man mit einer zuvor schwach angesäuerten Lösung operirt. Es ergiebt sich aus dieser Thatsache, dafs es möglich sein wird, die Fällung des *Kobaltsalzes* durch Anwendung einer Menge Säure zu verhindern, welche noch nicht hinreichen wird, um die Zersetzung des Nickelsalzes unmöglich zu machen. Während 0,400 g Nickelsulfat, in 140 ccm mit Schwefelwasserstoff bei 0° gesättigtem Wasser gelöst, nach einem Zusatz von 0,515 g freier Schwefelsäure, d. i. dem $2^1/_2$ fachen Gewicht der im Salz enthaltenen Säure, bei achtstündigem Erhitzen auf 100° noch eine Menge von Nickelsulfid giebt, welche 0,218 g des Sulfats entspricht, wird in einer ganz gleich bereiteten Kobaltlösung nach der gleichen Zeit kein Niederschlag mehr hervorgebracht. Wenn daher auch

im Allgemeinen die Gesetze, welche die Umwandlung der Sulfate in Sulfüre durch Schwefelwasserstoff bedingen, für das Kobalt und Nickel die gleichen sind, so lassen sich doch folgende Unterschiede hervorheben. In neutraler oder schwach saurer Lösung wird das Kobaltsalz rascher in Sulfür verwandelt als das Nickelsalz; da sich jedoch im Verlauf der Reaction das relative Verhältnifs der Säure in der Flüssigkeit vermehrt, so ändert sich der Gang der Reaction; in saurer Lösung wird das Nickelsulfat leichter in das Sulfid verwandelt, vorausgesetzt, dafs die Säure selbst kein Hindernifs gegen die Reaction bildet.

S. M. Jörgensen[1]) hat in Fortsetzung Seiner[2]) Beiträge zur *Chemie der Kobaltammoniakverbindungen* einige weitere Luteokobaltsalze untersucht, um die von Ihm[3]) entwickelte Anschauung über das Verhältnifs zwischen Roseo- und Luteosalzen noch weiter zu begründen. *Luteokobaltnitrat*, $(CO_2 . 12 NH_3) 6 NO_3$, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 60 Thln. Wasser. Die Lösung wird durch verdünnte Salpetersäure fast vollständig als lederfarbiger, aus kleinen quadratischen, mit Nadeln untermischten Tafeln bestehender Niederschlag gefällt. Die mit 4 Vol. Wasser versetzte gesättigte Lösung giebt mit verdünnter Salpetersäure langsam glänzende quadratische Tafeln, mit concentrirter Salpetersäure sogleich einen Niederschlag von Nadeln, zu vier- bis sechsstrahligen Sternen verwachsen. Halbverdünnte Salzsäure giebt bald einen krystallinischen ledergelben Niederschlag. Bromwasserstoffsäure fällt vollständig, Jodkaliumlösung scheidet dunkel ledergelbe, glänzende Octaëder ab. Verdünnte Schwefelsäure fällt das Nitrosulfat. Siliciumfluorwasserstoff fällt einen milchigen, sich schwer absetzenden, körnig erscheinenden Niederschlag. Wasserstoffplatinchlorid scheidet Nitratplatinchlorid ab, mit verdünnter Schwefelsäure gemischt entsteht Sulfatplatinchlorid. Wasserstoffgoldchlorid erzeugt sofort einen prachtvollen, seideglänzenden Niederschlag von millimeterlangen Nadeln. Quecksilberchlorid fällt für sich nicht, auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein blafschamoisfarbener voluminöser Niederschlag, welchen auch Natriumquecksilberchlorid

[1]) J. pr. Chem. [2] 35, 417. — [2]) JB. f. 1881, 248. — [3]) JB. f. 1884, 412.

hervorbringt. Ammoniumoxalat scheidet fast vollständig einen blafschamoisfarbenen, aus mikroskopischen farrenkrautartigen Aggregaten bestehenden Niederschlag ab. Dinatriumphosphat fällt die verdünnte Lösung nicht; auf Zusatz von Ammoniak bilden sich centimeterlange, chamoisfarbene Nadeln des normalen Phosphats. Natriumpyrophosphat giebt einen chamoisfarbenen, seideglänzenden Niederschlag des *Natriumluteokobaltpyrophosphat*. Natriumdithionat liefert einen voluminösen, blafschamoisfarbenen Niederschlag mikroskopischer, sehr dünner Nadeln, so reichlich, dafs das Ganze erstarrt; der Niederschlag löst sich im Ueberschufs des Fällungsmittels. Kaliumchromat giebt einen reichlichen gelben, aus mikroskopischen Octaëdern bestehenden Niederschlag. Kaliumdichromat fällt orangegelbe, mikroskopische, gezahnte Nadeln. Jodjodkalium giebt einen schwarzen, undeutlich krystallinischen Niederschlag; Ferrocyankalium einen reichlichen, ledergelben Niederschlag äufserst feiner Nadeln, im Ueberschufs des Fällungsmittels löslich; Ferricyankalium einen schön seidenglänzenden Niederschlag von gelbbraunen Nadeln, welche unter dem Mikroskop aus dünneren, parallel verwachsenen bestehend sich erweisen. Wird dagegen zu der gesättigten Nitratlösung halbverdünnte Salzsäure gesetzt und das sich abzuscheiden beginnende Chlorid wieder in Wasser gelöst, so erzeugt Ferricyankalium einen braunen, schön krystallinischen Niederschlag von der Gestalt des Roseokobaltferricyanids. Kobalticyankalium fällt vollständig; der entstehende röthlich chamoisfarbene Niederschlag zeigt sich unter dem Mikroskop in parallel verwachsenen Nadeln. Chromicyankalium fällt schön röthlichchamois. Die Nadeln erscheinen unter dem Mikroskop bald nur gestreift, bald parallel verwachsen. — *Luteokobaltnitratsulfat*, $(Co_2, 12\,NH_3)(NO_3)_2(SO_4)_2$, gleicht dem entsprechenden Chromsalz [1]) vollständig, nur ist es mehr orangefarben. *Luteokobaltnitratplatinchlorid*, $(Co_2, 12\,NH_3)(NO_3)_2(PtCl_6)_2 . 2\,H_2O$. Man löst 2 g Luteokobaltnitrat in 400 ccm Wasser und 100 ccm Salpetersäure von 6,3 Proc. unter Erwärmen und setzt zu der filtrirten Flüssigkeit 4 bis 5 g krystallisirtes Wasserstoff-

[1]) JB. f. 1884, 407.

platinchlorid, in 200 ccm Wasser gelöst. Der fein krystallinische Niederschlag wird mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Er verliert neben Schwefelsäure nur Spuren von Wasser. *Luteokobaltchlorid*, $(Co_2, 12\,NH_3)Cl_6$, wird am einfachsten aus dem Nitrat durch Abdampfen mit Salzsäure erhalten; es ist im Gegensatz zu dem Chromsalz wasserfrei. Gegen einige Reagentien verhält es sich wie das Nitrat, gegen andere eigenthümlich, z. B. gegen Wasserstoffplatinchlorid, gegen *Quecksilberchlorid*, das in der Kälte ein voluminöses chamoisfarbiges *Doppelsalz* mit $6\,HgCl_2$ abscheidet. Wasserstoffgoldchlorid giebt in der gesättigten Lösung sofort stark gezahnte Nadeln, mit 2 Vol. Wasser verdünnt, kurze schiefe Prismen oder Rhomboëder, selten hexagonale Tafeln. Wasserstoffsiliciumfluorid fällt einen prächtig glänzenden orangegelben Niederschlag von langen Nadeln. Mit verdünnter Schwefelsäure giebt die gesättigte Lösung bald deutliche, glänzende Nadeln, die unter dem Mikroskop gewöhnlich als rectanguläre Tafeln erscheinen, mit Kaliumchromat orangegelbe Nadeln, mit Natriumdithionat einen chamoisgelben Niederschlag farrenkrautartiger Krystallaggregate. Mit Jodjodkalium entsteht keine Fällung. *Luteokobaltplatinchlorid*, a. $(Co_2, 12\,NH_3)\,3\,PtCl_6 . 6\,H_2O$ [1]). Beim Fällen der heifsen Lösung von Luteokobaltchlorid mit überschüssigem Natriumplatinchlorid entsteht ein diamantglänzender Niederschlag von quadratischen oder achtseitigen Blättern, der zweifellos mit dem Salz $(Co_2, 12\,NH_3)\,3\,PtBr_6 . 4\,H_2O$ analog ist, sich aber beim kurzen Stehen unter der Flüssigkeit anfängt umzubilden, sowie im Verlauf von 1 bis 2 Tagen vollständig in gelbbraunes, krystallinisches Salz a. verändert ist und dann, wie das entsprechende Chromsalz, aus mikroskopischen, kurzen, sechsseitigen Prismen combinirt mit einem spitzen Rhomboëder besteht. Beim Fällen der kalten Lösungen erhält man einen orangegelben voluminösen Niederschlag, der sich schon in 12 bis 24 Stunden in das Salz a. umwandelt. Die

[1]) Vgl. Rogojski, JB. f. 1852, 408, Anm.; JB. f. 1854, 364; Gibbs und Genth, JB. f. 1857, 227; f. 1870, 347. Ein zweites Salz mit $21\,H_2O$, welches Gibbs und Genth dargestellt haben wollten, konnte Er nicht erhalten.

platinchloridärmeren Salze b. und c. gehen beim Waschen mit Wasser ebenfalls in Salz a. über, indem ihnen Luteochlorid entzogen wird. Das Salz a. verliert nur Spuren von Wasser neben Vitriolöl, bei 100° geht schnell 1 Mol. Wasser fort, dann sehr langsam noch 2 Mol. Das vollständig getrocknete Salz ist fast schwarz, ohne dafs hierbei eine tiefergehende Veränderung stattgefunden hätte. b. $(Co_2, 12\,NH_3)Cl_2 . 2\,PtCl_6 . H_2O$ (bei 100°), wird aus schwach salzsaurer Lösung mit Wasserstoffplatinchlorid in glänzenden, gerade abgeschnittenen oder häufig durch eine oder zwei Domen begrenzten Nadeln erhalten. Dasselbe Salz entsteht auch beim Umkrystallisiren des Salzes a. aus kochendem, salzsaurem Wasser, wobei Wasserstoffplatinchlorid in Lösung bleibt, während lederbraune Prismen des Salzes b. auskrystallisiren. Das Salz c. (unten) geht beim Behandeln mit kaltem Wasser zuerst in Salz b. über, ehe es sich in Salz a. verwandelt. Ein gröfserer Wassergehalt des lufttrockenen Salzes ist zweifelhaft. c. $(Co_2, 12\,NH_3)Cl_4 . PtCl_6 . 2\,H_2O$. Das Salz b. giebt beim Stehen mit halbverdünnter Salzsäure Wasserstoffplatinchlorid an dieselbe ab, die Krystalle verlieren ihren Glanz und färben sich dunkler. Die kurzen, schief abgeschnittenen Prismen oder rhombischen Tafeln verlieren bei 100° 1 Mol., bei 110° das zweite Mol. Wasser. *Luteokobaltquecksilberchlorid*, a. $(Co_2, 12\,NH_3)Cl_4 . 2\,HgCl_3$, erhält man beim Fällen der mit Salzsäure angesäuerten Luteochloridlösung mit Wasserstoffquecksilberchlorid, $2\,HCl . HgCl_2$, als orangefarbenen, krystallinischen Niederschlag. Beim Umkrystallisiren aus heifsem, schwach salzsaurem Wasser wird es in Luteochlorid und Salz b. zersetzt. Dieses, $(Co_2, 12\,NH_3)\,6\,HgCl_3 . 2\,H_2O$, bildet sich beim Fällen der schwach salzsauren Lösung des Luteochlorids mit siedender verdünnter Quecksilberchloridlösung; beim Erkalten scheidet es sich in langen, ledergelben, diamantglänzenden, vier- oder sechsseitigen Nadeln ab. Beim Auflösen in heifsem salzsaurem Wasser und Versetzen mit einem gleichen Volumen halbverdünnter Salzsäure geht Quecksilberchlorid in Lösung und es scheidet sich Salz a. ab. Das von Carstanjen [1]) beschriebene Salz mit 4 Mol. $HgCl_2$

[1]) De connubiis quibusd. nov. ammoniaco-cobalticis. Berlin 1861.

scheint ein Gemenge der beiden Salze a. und b. gewesen zu sein. *Luteokobaltbromid*, $(Co_2, 12NH_3)Br_6$, entsteht beim Fällen der Luteonitratlösung mit verdünnter Bromwasserstoffsäure. Zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure ist nochmaliges Auflösen in Wasser und Fällen nöthig. Es zeigt diamantglänzende, rhombische Tafeln von 58°, oftmals zu regelmäſsigen, sechseckigen Tafeln abgeschnitten. Verdünnte Schwefelsäure fällt Bromidsulfat; Wasserstoffplatinbromid ein eigenthümliches Doppelsalz; Wasserstoffgoldbromid einen prachtvoll glänzenden, dunkelbraunen Niederschlag, isomorph mit der entsprechenden Chlorverbindung; Wasserstoffgoldchlorid einen ähnlichen Niederschlag; mit verdünnter Schwefelsäure gemischt, entsteht ein brauner, metallglänzender Niederschlag von rectangulären, stark dichroïtischen Tafeln. Natriumdithionat fällt bald Aggregate rectangulärer Tafeln. Wasserstoffsiliciumfluorid erzeugt eine milchige Trübung; nach dem Absetzen ist der Niederschlag chamoisfarben und besteht aus Octaëderchen. *Luteokobaltbromidsulfat*, $(Co_2, 12NH_3)Br_2 . (SO_4)_2$. Löst man 2 g Luteokobaltbromid in 100 ccm Wasser und 100 ccm concentrirtem Ammoniak bei gelindem Erwärmen und filtrirt zu der Lösung eine solche von 1 g Ammoniumsulfat in 10 ccm Wasser, so fällt nach 24 Stunden fast vollständig ein aus bräunlichgelben, scharf ausgebildeten Octaëdern bestehender Niederschlag heraus. Das gleiche Salz wird auch mittelst Schwefelsäure statt Ammoniumsulfat, oder aus Luteosulfat und Bromammonium erhalten. *Luteokobaltplatinbromid*, $(Co_2, 12NH_3)Br_2 . 2PtBr_6 . 2H_2O$. Aus sehr verdünnter Lösung des Luteobromids erhält man beim Versetzen mit Natriumplatinbromid einen kupferglänzenden Niederschlag, der unter dem Mikroskop aus vier- und achtseitigen Tafeln bestehend sich erweist, unter der Flüssigkeit aber allmählich in lange Nadeln übergeht. Aus concentrirter Lösung des Luteobromids erhält man einen ziegel- bis zinnoberrothen Niederschlag von sehr kleinen, gewöhnlich schlecht ausgebildeten, häufig zu verschiedenartigen Aggregaten verwachsenen Nadeln. Aus viel kochendem, mit Bromwasserstoffsäure angesäuertem Wasser läſst es sich umkrystallisiren und scheidet sich danach beim Erkalten in glänzenden, chromsäureähnlichen Nadeln ab. Es verliert bei

100° nur 1 Mol. Wasser. *Luteokobaltjodid*, $(Co_2, 12 NH_3)J_6$. Der orangefarbene, durch Fällen des Luteonitrats mit Jodkalium erhaltene Niederschlag ist ein Nitratjodid, annähernd $(Co_2, 12 NH_3)J_4 . 2 NO_3$, auch der durch Einfiltriren der Lösung in ziemlich starke Jodwasserstoffsäure ist noch salpetersäurehaltig. Am reinsten erhält man das Jodid beim Uebersättigen des Luteohydrats mit verdünnter Jodwasserstoffsäure. Es ist schwieriger löslich als das Bromid; die Lösung giebt mit verdünnter Schwefelsäure Jodidsulfat[1]); mit Wasserstoffsiliciumfluorid einen hellchamoisfarbenen, milchigen Niederschlag, der unter dem Mikroskop äufserst feinkörnig erscheint; mit Wasserstoffplatinchlorid eine braune Lösung, aus der sich ein schwarzer, aus mikroskopischen, franzigen Aggregaten bestehender Niederschlag abscheidet; mit Wasserstoffplatinchlorid und verdünnter Schwefelsäure einen metallglänzenden, chokoladebraunen Niederschlag von sechsseitigen Tafeln; mit Wasserstoffgoldchorid und verdünnter Schwefelsäure einen schmutziggelben, glänzenden Nirderschlag von hexagonalen Tafeln; mit Quecksilberchlorid rothes Quecksilberjodid. *Luteokobaltsulfat*, $(Co_2, 12 NH_3) 3 SO_4 . 5 H_2O$, wird am reinsten aus dem Chlorid durch Zusammenreiben mit Silberoxyd und Wasser, schwachem Uebersättigen der silber- und chlorfreien Lösung des Hydrats mit verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen zur Krystallisation erhalten. Es bildet braungelbe, centimeterlange Prismen, welche über Schwefelsäure oder bei 100° 4 Mol. Wasser verlieren. Die Lösung giebt mit Jodkalium sofort orangerothe, kleine, scharf ausgebildete Octaëder des Jodidsulfats; mit Wasserstoffplatinchlorid gelbes, glänzendes Sulfatplatinchlorid; mit Kieselflufssäure seidenglänzende, flache Nadeln; mit Wasserstoffgoldbromid einen glänzenden Niederschlag von Sulfatgoldbromid; mit Wasserstoffgoldchlorid eine entsprechende Fällung. Kaliumchromat fällt nicht; Kaliumdichromat erzeugt bald einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag von unregelmäfsigen, vielfach verwachsenen Nadeln oder Tafeln. *Luteokobaltsulfatgoldchlorid*, $(Co_2, 12 NH_3) . 2 SO_4 . 2 AuCl_4$, zeigt mikroskopische, rectanguläre Prismen, durch Doma-

---

[1]) Vgl. Krok, JB. f. 1871, 310.

flächen zugeschärft und häufig straurolithartig verwachsen, mit schwachen Dichroïsmus begabt (|| rosenroth mit einem Stich ins Violette, + schwach grünlichgelb). *Luteosulfatgoldbromid*, (Co_2, 12 NH_3) 2 SO_4 . 2 Au Br_4, ist ein schwarzbrauner, bronzeglänzender Niederschlag, ausschliefslich aus rectangulären Nadeln und Tafeln bestehend. Dieselben sind häufig kreuzweise verwachsen und zeigen starken Dichroïsmus (|| dunkelblauviolett fast undurchsichtig, + hellgelb). *Luteokobaltorthophosphat.* Das *gesättigte* Salz a., (Co_2, 12 N H_3) 2 PO_4 . 8 H_2O, wird am einfachsten durch Auflösen des Luteonitrats in Wasser und verdünntem Ammoniak sowie Versetzen mit Phosphorsalzlösung erhalten, und zwar in zolllangen, goldglänzenden Nadeln, gewöhnlich gerade abgeschnitten, bisweilen durch ein Doma von 92° beendigt. b. $^2/_3$ *Gesättigtes* Salz, (Co_2, 12 N H_3) 3 PO_4H . 4 H_2O, bildet sich beim Versetzen der durch Essigsäure angesäuerten Luteochloridlösung mit Natriumphosphat als ledergelber, warzig krystallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroskop aus vielerlei Aggregaten kurzer, durch ein makrodiagonales Doma begrenzter Prismen bestehend erscheint. Bei 100° verliert es 3 Mol. Wasser. Ueber *Luteokobaltpyrophosphate* sind schon von Braun[1]), Gibbs[2]), Vortmann[3]) und Porumbaru[4]) widersprechende Angaben vorhanden. Die wirkliche Sachlage ist die folgende. In der Kälte erhält man aus löslichen Luteokobaltsalzen mit wenigstens 2 Mol. Natriumpyrophosphat einen gelben, glänzenden, aus sechsseitigen Tafeln bestehenden Niederschlag von *Natriumluteokobaltpyrophosphat*, (Co_2, 12 NH_3) 2 P_2O_7 Na . 23 H_2O, der in kaltem Wasser nicht ganz unlöslich ist, in heifsem Wasser sich leichter, aber unter Zersetzung in normales Pyrophosphat, löst. In Ammoniak ist es, wie so viele Luteosalze, schwerer löslich als in Wasser. Neben Vitriolöl verliert es 16 Mol., bei 100° 22 Mol. Wasser. Beim Waschen des Salzes mit 80 bis 85° warmem Wasser giebt es pyrophosphorsaures Natron ab und hinterläfst normales *Luteokobaltpyrophosphat*, 2 (Co_2, 12 NH_3) 3 P_2O_7 . 20 H_2O, das sich auch rein beim Fällen einer Luteonitratlösung

---

1) JB. f. 1862, 205. — 2) JB. f. 1875, 213. — 3) JB. f. 1878, 278. — 4) JB. f. 1881, 256.

mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpyrophosphat in glänzenden, abgerundeten, sechsseitigen Tafeln erhalten läfst. In kaltem und heifsem Wasser ist dieses Salz fast unlöslich. Neben Vitriolöl verliert es sehr langsam 15 Mol. Wasser; bei 100° tritt allmähliche Zersetzung ein. Fällt man nach Gibbs' Vorgang eine 80 bis 85° warme Lösung von Luteokobaltchlorid mit einer gleich warmen von 2 Mol. Natriumpyrophosphat, so erhält man ein drittes Salz, $2\,(Co_2, 12\,NH_3)\,3\,P_2O_7 . (Co_2, 12\,NH_3)\,2\,P_2O_7Na . 39\,H_2O$, eine Verbindung der beiden vorhergehenden, als ledergelben, glänzend krystallinischen Niederschlag, der nicht ganz unlöslich in Wasser ist. Ein *saures Luteokobaltpyrophosphat*, $(Co_2, 12\,NH_3)\,2\,P_2O_7H$, gewinnt man entweder beim Fällen eines Luteokobaltsalzes mit essigsaurem Natriumpyrophosphat oder beim Auswaschen der Natriumdoppelsalze mit verdünnter Essigsäure in der Kälte. Es ist ein schön dunkelgelber Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop aus hauptsächlich rectangulären, stark gestreiften Prismen bestehend erweist, die häufig an den zwei Enden asymmetrisch ausgebildet und nicht selten kreuzweise verwachsen sind. Beim Schütteln mit verdünnter Natronlauge verwandelt es sich bald in seideglänzende Schuppen des Natriumdoppelsalzes. In Wasser ist es unlöslich, in verdünnter Essigsäure etwas, in verdünnter Salzsäure leicht löslich. Das entsprechende *saure Roseokobaltpyrophosphat*, $(Co_2, 10\,NH_3, 2\,H_2O)\,2\,P_2O_7H$, erhält man beim Auflösen von Roseokobaltnitrat in verdünnter Essigsäure und Fällen mit einer 80° warmen Lösung von Natriumpyrophosphat als grofskrystallinischen Niederschlag von derselben Form wie das Luteosalz, in Wasser ganz unlöslich; mit verdünntem Natron wandelt es sich in das *Natriumroseokobaltpyrophosphat* um. *Luteokobaltkobalticyanid*, $(Co_2, 12\,NH_3)\,Co_2(CN)_{12}$, ein glänzend krystallinischer, braungelber Niederschlag von 1 bis 2 mm langen Prismen, verliert bei 100° nur Spuren von hygroskopischem Wasser.

F. Klobb[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über *Permanganate der Kobaltamine* vervollständigt. Das *übermangansaure Luteo-*

[1]) Ann. chim. phys. [6] 12, 5; Bull. soc. chim. [2] 48, 240. — [2]) JB. f. 1886, 417.

kobaltamin, $(Co_2, 12\,NH_3)(MnO_4)_6$, bildet kleine schwarze Krystalle des regulären oder quadratischen Systems, welche beinahe unlöslich in kaltem Wasser (100 Thle. Wasser von 0° lösen nur 0,072 Thle. Salz), in heifsem Wasser dagegen ziemlich löslich sind. Die Lösung besitzt eine violette Farbe, die sich ziemlich lange im Dunkeln hält, im Licht sich jedoch rascher ändert als die des Kaliumpermanganats. Beim Umkrystallisiren darf man die Temperatur nicht über 70 bis 80° steigen lassen, beim Kochen erleidet man einen ziemlichen Verlust, indem sich Ammoniak entwickelt und Kobalt- und Manganoxyd sich abscheidet. Das Salz ist explosiv. Im gepulverten Zustande zersetzt es sich beim Erhitzen plötzlich unter Erglühen, im krystallisirten Zustande findet gleichzeitig eine heftige Detonation statt. Auch beim Reiben treten kleine Explosionen ein. Concentrirte Salzsäure zersetzt es unter Lichtentwickelung in ein Gemenge von Manganchlorür und Luteokobaltchlorid. Schweflige Säure, Oxalsäure wirken auf analoge Weise. In beiden Fällen erstreckt sich auch hier die Reduction niemals auf das Kobaltoxyd. Das Salz hat die gröfste Neigung, Doppelsalze zu bilden und verbindet sich namentlich leicht mit dem Chlorid, Bromid, Sulfat und Nitrat des Luteokobaltamins. *Luteokobaltpermanganatbromid*, $(Co_2, 12\,NH_3)Br_4(MnO_4)_2$, bildet sich, wenn man statt 1 Mol. Luteokobaltbromid mit 6 Mol. Kaliumpermanganat 2 Mol. des Luteokobaltsalzes mit derselben Menge des Permanganats in Umsetzung bringt, oder wenn man die Lösung des Luteokobaltbromids mit dem Permanganat direct verbindet. Auch beim Auflösen des Luteokobaltpermanganats in einer concentrirten Bromkaliumlösung erhält man dieses Doppelsalz. Es bildet flache, sechsseitige Blättchen, die in dünner Schicht mit Rosafarbe, in dickerer Schicht mit brauner Farbe durchsichtig sind. Im reflectirten Licht erscheinen sie schwarz, ihr Pulver erinnert in der Farbe an Murexid. Es ist viel löslicher als jeder seiner beiden Bestandtheile. Seine Beständigkeit ist ziemlich grofs und zersetzt es sich daher nur sehr langsam beim Kochen. Beim vorsichtigen Erhitzen zerfällt es allmählich; rasch erhitzt, decrepitirt es mit Heftigkeit. Wird das Luteokobaltpermanganat mit einem grofsen Ueberschufs eines alka-

lischen Bromids gekocht, so bildet sich neben dem obigen Doppelsalz zugleich eine in regulären Hexagonen krystallisirende Verbindung, welche an Farbe und Glanz mit Chromchlorid verwechselt werden kann; dieselbe zersetzt sich jedoch so aufserordentlich leicht, dafs sie nicht analysirt werden konnte. *Luteokobaltpermanganatchlorid*, $(Co_2, 12\,NH_3)Cl_4(MnO_4)_2$, läfst sich wie die entsprechende Bromverbindung erhalten, unterscheidet sich jedoch von dieser durch seine geringere Beständigkeit. *Verbindungen des Chlorkaliums mit Luteokobaltpermanganatchlorid.* Wenn man die Lösungen von Luteokobaltchlorid und Kaliumpermanganat im richtigen Verhältnifs mischt, so erhält man Luteokobaltpermanganat. Ist jedoch das Luteochlorid im Ueberschufs, so löst sich der zuerst gebildete Niederschlag wieder auf und nach einigen Stunden findet man eine reichliche Krystallisation von kleinen, violetten, sechsseitigen Blättchen abgeschieden. Diese Reaction ist sehr charakteristisch für das *Luteokobaltchlorid* und läfst sich sehr hübsch in ihren einzelnen Phasen auch unter dem Mikroskop verfolgen. Da der Körper auch bei der Einwirkung von Chlorkalium auf Luteokobaltpermanganatchlorid unter gleichzeitiger Bildung von Luteochlorid entsteht, so mufs er als eine Verbindung von der Zusammensetzung $(Co_2, 12\,NH_3)(MnO_4)_4Cl_2 \,.\, 2\,KCl$ und nicht etwa, wie man auch annehmen könnte, als $(Co_2, 12\,NH_3)Cl_4\;2\,MnO_4 \,.\, 2\,KMnO_4$ angesehen werden. Das Tripelsalz löst sich leicht in Wasser, aber nicht ohne gleichzeitige Zersetzung in seine Bestandtheile, die beim Verdunsten der Lösung einzeln herauskrystallisiren. In einer Chlorkaliumlösung kann es dagegen ohne Zersetzung aufgelöst werden. Mit Luteokobaltchlorid erwärmt, zersetzt es sich theilweise in verdünnter Lösung; wenn die Concentration zunimmt, verwandelt es sich in das Permanganatchlorid. Beim Erhitzen über 50° verliert es nach und nach seinen Glanz und seine Farbe und bei 120° ist es vollständig zersetzt. Beim raschen Erhitzen schmilzt und decrepitirt es unter Entwickelung von Ammoniak. Dieses Doppelsalz ist nur der Typus für eine ganze Reihe analog zusammengesetzter Verbindungen. Ersetzt man das Chlorkalium durch *Chlorammonium*, so erhält man ein ganz ähnlich aus-

sehendes Tripelsalz. Das entsprechende *Natriumsalz* ist sehr leicht löslich, so dafs man es erst beim Verdunsten über Schwefelsäure in fester Form erhalten kann. Mit *Lithiumchlorid* erhält man ein ähnliches Resultat. Bromkalium giebt eine weniger beständige Verbindung, und ebenso sind die mit Bromnatrium, Bromammonium und Bromlithium erhaltenen Verbindungen durch ihre Unbeständigkeit ausgezeichnet. Mit den Chloriden der Erdalkali- und Schwermetalle erhält man keine solche Tripelverbindungen, was um so auffallender ist, als das Chlorosulfat des Luteokobaltamins bekanntlich leicht Doppelverbindungen mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid bildet.

Nach Th. B. Warren[1]) besitzt das *metallische Mangan*, entgegen den Angaben von Brunner[2]), entschieden, wenn auch schwach magnetische Eigenschaften[3]).

A. de Schulten[4]) hat nach der gleichen Methode[5]), durch welche die Krystallisation der Hydrate der Magnesia und des Cadmiumoxyds gelingt, auch das *Hydrat des Manganoxyduls*, den natürlich vorkommenden *Pyrochroit*, künstlich dargestellt. Die einzige Vorsicht, welche bei dieser Darstellung zu nehmen ist, besteht in einer sorgfältigen Abhaltung des Zutritts der Luft. Man löst in einem Kolben 300 g mit Alkohol gereinigten Kalihydrats in 500 ccm Wasser, läfst durch die Lösung einen Strom von Wasserstoff oder Leuchtgas hindurchtreten, erhitzt einige Zeit zum Kochen, um alle Luft auszutreiben, läfst etwas erkalten, giefst sodann tropfenweise durch einen Hahnentrichter, ohne Luft eintreten zu lassen, eine frisch aufgekochte Lösung von 15 bis 17 g krystallisirtes Manganchlorür in 15 ccm Wasser hinzu und erhitzt die Flüssigkeit, bis das Manganhydroxydul vollständig gelöst ist, was gegen 160° eintritt. Die vollkommen durchsichtige und schwach bräunlich gefärbte Lösung scheidet dann beim Erkalten Krystalle von Manganoxydulhydrat aus und verwandelt sich vollständig in eine feste Masse. Zur Trennung der Krystalle

---

[1]) Chem. News 56, 27; Monit. scientif. [4] 1, 1266. — [2]) JB. f. 1857, 202. — [3]) Der Nachweis geschah nach der vom Verfasser angegebenen neuen Methode zum Messen magnetischer Empfänglichkeit; Chem. News 56, 15. — [4]) Compt. rend. 105, 1265. — [5]) Compt. rend. 101, 72; Chem. Centr. 1885, 687.

wurde die Masse mit ausgekochtem Wasser in einer Wasserstoffatmosphäre vollständig kalifrei, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und in einem Wasserstoffstrome bei gelinder Wärme getrocknet. Wendet man statt Kali- Natronhydrat an, so löst sich der Niederschlag von Manganoxydulhydrat nicht, selbst wenn man eine noch viel concentrirtere Natronlösung anwendet und dieselbe bis auf 200° erhitzt. Eine mikroskopische Untersuchung des Niederschlages läfst jedoch erkennen, dafs derselbe sich in sehr kleine Kryställchen umgewandelt hat, welche den mittelst Kalilauge erhaltenen sehr ähnlich sind. Der künstliche Pyrochroit bildet regelmäfsige, sechsseitige Prismen von ca. 0,2 mm Durchmesser. Die Krystalle sind vollkommen durchsichtig und besitzen eine schwach röthliche Farbe. Im reinen Zustande oxydiren sie sich an der Luft sehr langsam, bei Gegenwart von Spuren von Alkali verändern sie sich viel rascher und färben sich braun und schwarz. Ihre Zusammensetzung ist $MnO . H_2O$. Sie lösen sich leicht in Chlorwasserstoffsäure und Chlorammonium. An der Luft geglüht, verwandeln sie sich in Manganoxyduloxyd; im Wasserstoffstrome erhitzt, verlieren sie nur ihr Krystallwasser und geben wasserfreies Manganoxydul.

W. Spring und G. de Boeck[1]) haben ein in Wasser lösliches *Manganoxyd*[2]) dargestellt, indem Sie Kaliumpermanganat mit Natriumthiosulfat reducirten und den entstandenen braunen, kaliumhaltigen Niederschlag durch Decantiren mit Wasser auswuschen. Sobald die Waschwässer keine Kaliumsalze mehr aufnahmen, färbten sie sich mehr und mehr dunkelbraun. Setzten Sie zu der Flüssigkeit eine Salzlösung, so fand die Abscheidung eines braunen Niederschlages statt. Die Zusammensetzung des durch Abdampfen der braunen Lösung in einer Platinschale erhaltenen Productes entsprach der Formel $Mn_7O_{12} . 4 H_2O = 4 (MnO_2 . H_2O) . Mn_3O_4$, während das in Wasser ungelöst bleibende Product eine etwas verschiedene Zusammensetzung, $Mn_8O_{13} . 4 H_2O$ oder $3 MnO_2 . Mn_3O_4 . Mn_2O_3 . 4 H_2O$, besafs. Eine Lösung, welche 0,21 g von diesem löslichen Manganoxyd

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 48, 170 — [2]) Vergl. JB. f. 1883, 397.

im Liter enthielt, diente dazu, um den Verdünnungsgrad der verschiedenen Lösungen zu bestimmen, der möglich ist, damit ihr *colloidaler Zustand* noch nicht aufgehoben werde. Diese Grenze liegt bei den Salzen einatomiger Metalle: *Kaliumnitrat* 1 : 1000 Wasser, *Kaliumsulfat* 1 : 1100, *Ammoniumsulfat* 1 : 1500, *Chlornatrium* 1:1580 Wasser; bei den Salzen zweiwerthiger Metalle: *Magnesiumsulfat* 1 : 40983, *Chlorbaryum* 1:58823, *Mangansulfat* 1:147929; bei den Salzen dreiatomiger Metalle: *Ammoniumalaun* 1:362318, *Chromalaun* 1 : 416668; bei den Säuren: *Salzsäure* 1 : 61350, *Essigsäure* 1 : 17262, *Schwefelsäure* 1 : 62500. Mit *Oxalsäure* findet sofortige Entfärbung statt. Es geht aus diesen Beobachtungen hervor, dafs die Salze von Metallen mit höherer Valenz am leichtesten den colloidalen Zustand des Manganoxyds zerstören. Eine solche Lösung hält sich ziemlich lange. In einem geschlossenen Gefäfse kann sie 14 Tage lang ohne Zersetzung aufbewahrt werden, auch das Licht beschleunigt die Zersetzung nicht wesentlich. Durch Papier können diese Lösungen nicht filtrirt werden, indem sich sofort ein brauner Niederschlag abscheidet und ein farbloses Liquidum hindurchfiltrirt.

G. Rousseau[1]) hat in Fortsetzung Seiner früheren Versuche[2]) eine allgemeine Bildungsweise von *Manganiten* aus den Permanganaten angegeben. Erhitzt man *Kaliumpermanganat* einige Zeit auf 240°, so wird es bekanntlich in Manganat und Mangandioxyd zersetzt. Unter einer verlängerten Einwirkung der Wärme reagirt das Dioxyd auf das Manganat, so dafs dieses vollständig verschwindet. Bei 240° ist dies in sieben Stunden der Fall. Die Geschwindigkeit dieser Reaction wächst mit der Temperatur. Bei 280° ist sie schon in vier Stunden, bei 320° in einer Stunde, bei Dunkelrothgluth schon in 30 Minuten vollendet. Man erhält ein schwarzbraunes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver von stark alkalischer Reaction und grofser Hygroskopicität, was auf vorhandenes freies Alkali hindeutet. Das in Freiheit gesetzte Alkali entspricht der Bildung von Polymanganit, da die manganige Säure in diesem Zustande

[1]) Compt. rend. 104, 786, 1796. — [2]) JB. f. 1886, 413.

der Condensation nur noch einen Theil des ursprünglich mit der Uebermangansäure verbundenen Alkalis zu sättigen vermag. Die durch genügend langes Erhitzen von jeder Spur von Manganat befreite und wiederholt mit heifsem Wasser ausgewaschene schwarze Masse kommt in ihrer Zusammensetzung einem *Kaliumpentamanganit*, $5 MnO_2 . K_2O$, nahe. Kocht man dieselbe, die noch hygroskopisch ist und freies Alkali zurückhält, einige Tage mit Wasser aus, so hat sie die Zusammensetzung $7 MnO_2 . K_2O$. Ein *Kaliumheptamanganit* in schönen Blättchen, auf das Er noch zurückkommen will, erhält man beim Calciniren von reinem Kaliummanganat im schmelzenden Chlorkaliumbade bei 800°. Das reine *Kaliummanganat* ist wie das entsprechende Baryumsalz sehr beständig und bleibt in einer oxydirenden Atmosphäre auch bei Weifsgluth unzersetzt. Das Manganit erscheint erst, wenn man bei Ausschlufs der Luft operirt. Diese Widerstandsfähigkeit des reinen Manganats, im Vergleich mit der schon bei 240° erfolgenden Zersetzung desselben bei Anwesenheit von Mangandioxyd, erklärt sich aus der Leichtigkeit, mit welcher selbst die schwächsten Säuren die Manganate zersetzen. Das *Mangandioxyd*, von der anfänglichen Zersetzung des Permanganats herrührend, wirkt auf die benachbarten Moleküle des Manganats ein, unter Rückbildung von Permanganat und einer neuen Menge von Mangandioxyd neben freiem Kali; das Dioxyd vereinigt sich mit dem Kali und bildet ein Polymanganit, während das Permanganat sich wieder in Manganat und Mangandioxyd umwandelt, und so fort, bis die vollständige Umwandlung in Manganit und Kali erfolgt ist. Diese Reaction erklärt auch die so häufigen Mifserfolge bei der Darstellung des Kaliummanganats durch Anwendung einer zu hohen Temperatur. Das *Baryumpermanganat* erleidet eine ähnliche Zersetzung, wenn man es 15 Stunden auf einer Temperatur von 320° erhält. Es bildet sich zuerst Manganat und Dioxyd, und diese beiden Verbindungen geben durch ihre gegenseitige Einwirkung schwarze, glänzende Blättchen eines *Baryumdimanganits*, $2 MnO_2 . BaO$. Wenn man die Feuchtigkeit der Luft nicht ausschliefst, so absorbirt dieses eine variable Menge Wasser, was darauf hindeutet, dafs das Product ein Gemenge

eines Polymanganits mit unverbundenem Baryt ist. Um diese Frage zu entscheiden, hat Er das fein gepulverte Manganit tropfenweise mit verdünnter Salzsäure bis zur bleibenden, sauren Reaction versetzt. Das so gereinigte Product entsprach dann der Zusammensetzung eines *Baryumheptamanganits* $7\,MnO_2 \,.\, BaO$. Die *Permanganate des Strontiums und Calciums* verhalten sich wie das Baryumpermanganat. Die Zersetzung des Calciumpermanganats in Manganit und Kalk ist schon in einigen Stunden bei 200° vollendet. Die *Permanganate der Schwermetalle* wandeln sich schon in Manganite um bei Temperaturen, die zwischen 100 und 150° liegen. Erhitzt man 3 g Kaliummanganat und 15 g Chlorkalium in einem bedeckten Platintiegel mit der Bunsen'schen Lampe 12 Stunden lang, so hat sich die ganze Masse oben am Tiegel als Ring angesetzt und kochendes Wasser scheidet daraus schwarze, glänzende Blättchen von *Kaliumheptamanganit*, $7\,MnO_2 \,.\, K_2O$, ab. Daraus ergiebt sich, daſs zwischen 240 und 800° das Molekulargewicht des Manganits sich nicht ändert. Bei der Schmelztemperatur des Kupfers erleidet die manganige Säure eine neue Polymerisation zu einem *Kaliumdecamanganit*, $10\,MnO_2 \,.\, K_2O$. Bei Orangegluth geht die Polymerisation noch weiter, vorausgesetzt, daſs die Luft vollständig abgehalten wird. Unter Anwendung von Kaliumsulfat, als weniger flüchtigem Schmelzmittel, ist die Zersetzung des Manganats gleich Null, wenn man im offenen Tiegel glüht, da bei diesen hohen Temperaturen die durch die gegenseitige Einwirkung des Manganits und des Sauerstoffs veranlaſste Regenerirung des Manganats die entgegengesetzte Dissociation desselben überwiegt. Wenn man jedoch den Tiegel so hermetisch wie möglich verschlieſst, so bildet sich am oberen Theil desselben ein Ring von schwarzen Krystallen mit braunrothem Reflex, welche wesentlich aus Manganoxyduloxyd mit kleinen Mengen von Alkalimanganit bestehen. Man sieht daraus, daſs sich das *Kaliummanganit* immer mehr mit Zunahme der Temperatur polymerisirt, dann gegen eine Grenze hinneigt, welche der vollständigen Umwandlung in Mn_3O_4 entspricht. Es ist dies der umgekehrte Weg, welchen die Manganite der Erdalkalimetalle einschlagen, deren Molekül sich in dem Maſse verein-

facht, als die Temperatur sich erhöht. Wenn man gleichzeitig Wasserdampf einwirken läfst, so erleichtert die durch die Wasseraufnahme des Kaliumoxyds gewährte Hilfsenergie die Zersetzung des Manganats. Erhitzt man in einem Platinschiffchen Kaliummanganat im Wasserdampfstrome, so erhält man bei Dunkelrothgluth Nadeln von $7 MnO_2 . K_2O$, bei etwas höherer Temperatur bildet sich $8 MnO_2 . K_2O$, gegen 800° $10 MnO_2 . K_2O$, bei 1000°, ehe das Manganat vollständig zersetzt ist, $12 MnO_2 . K_2O$. Setzt man das Erhitzen bei dieser Temperatur länger fort, so mischt sich schon Mn_3O_4 bei, und nach etwa vier Stunden ist eine fast vollständige Umwandlung in dieses Oxyd eingetreten.

O. T. Christensen[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über das *Mangan und Fluor* ausführlicher mitgetheilt. Leitet man Chlor in eine Mischung von absolutem Aether und reinem Manganhyperoxyd, so entsteht eine violette Lösung, während nach dem Verfahren von Nicklès[3]), Einleiten von Salzsäuregas, sich nur grüne Lösungen bilden. Es hat dies wahrscheinlich seinen Grund darin, dafs hier eine grüne, wasserhaltige, und eine violette, wasserfreie Verbindung vorliegen. In folgender Weise läfst sich dieses nachweisen und nach Belieben eine grüne oder eine violette Lösung darstellen. Man schüttelt höchst concentrirte Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 und absoluten Aether in einem Scheidetrichter und erhält so zwei Schichten, eine obere, aus einer Lösung von Chlorwasserstoff in Aether, und eine untere, aus einer solchen von Aether in Salzsäure bestehend. Bringt man mit jeder der beiden Lösungen etwas Manganhyperoxyd zusammen, so erhält man mit der ätherhaltigen Salzsäure eine grüne, mit dem chlorwasserstoffhaltigen Aether eine violette Lösung. Das Verhältnifs des wirksamen Chlors zum Mangan, in der grünen Aetherlösung durch Titriren des wirksamen Chlors mittelst Jodkalium bestimmt, fand Er gleich 1 : 1, was der Verbindung Mn_2Cl_6 und nicht der von Nicklès angenommenen, $MnCl_4$, welche das Verhältnifs 1 : 2 verlangt, entspricht. Doch ist es nicht unmöglich, dafs bei

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 35, 57, 161; Monit. scientif. [4] 1, 1339. — [2]) JB. f. 1886, 419. — [3]) JB. f. 1865, 225; f. 1866, 263.

niedriger Temperatur Mangantetrachlorid sich bilden kann, wenigstens wurde bei — 10° eine Lösung erhalten, welche erheblich mehr wirksames Chlor enthielt. Das *Manganidfluorid*, $Mn_2F_6 . 6 H_2O$, erhält man durch Auflösen von reinem Manganoxyd in Flufssäure und Abdampfen der Lösung in dunkelbraunen, prismatischen Krystallen. *Manganidfluorkalium*, $4 KF . Mn_2F_6 . 2 H_2O$, ist ein rosenrother, krystallinischer Niederschlag, welcher sich durch Wasser unter Abscheidung höherer Manganoxyde zersetzt. Concentrirte Salzsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur mit derselben dunklen Farbe wie die höheren Manganoxyde; beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich jedoch nicht sofort die dunkel gefärbten Hydrate aus, sondern die Lösung wird zunächst durchsichtig und hellgelbroth, und erst auf weiteren Zusatz von Wasser werden die höheren Manganoxyde gefällt. Verdünnte Salpetersäure löst das Salz mit gelbrother, concentrirte Schwefelsäure mit amethystrother, Phosphorsäure mit schön rothvioletter, Oxalsäure und Weinsäure ohne bemerkbare Reduction mit brauner Farbe. Wasserstoffhyperoxyd löst es nach und nach unter Sauerstoffentwickelung. Beim Erhitzen auf 100° verliert es nichts an Gewicht, bei 180° circa 7 Proc.; vor dem Gebläse schmilzt es und bildet beim Erkalten eine dunkle, beinahe schwarze, krystallinische Masse. — Das *Chromidfluorid* liefert mit Fluorkalium zwei Doppelverbindungen; eine (*a*), welche dem Kryolith entspricht und eine andere (*b*), welche dem eben erwähnten Manganidfluorkalium analog zusammengesetzt ist. *Chromidfluorkalium* (*a*), $Cr_2F_6 . 6 KF$, erhält man, wenn man trockenes Chromoxydhydrat in einem Platintiegel mit überschüssigem, saurem Fluorkalium vermischt und das Gemenge zum Schmelzen erhitzt, bis die Masse ruhig fliefst. Beim Auslaugen mit flufssäurehaltigem Wasser bleibt ein schönes, grünes, krystallinisches Pulver zurück. *Chromidfluorkalium* (*b*), $Cr_2F_6 . 4 KF . 2 H_2O$ [1]), bildet sich durch Lösen von Chromoxydhydrat in Flufssäure, Filtriren der abgekühlten Lösung und Fällung des Filtrats mit einer Lösung von reinem Fluorkalium, als schönes, grünes Salz. Auch das *Eisenfluorid* giebt die beiden analogen

[1]) Vgl. Piccini, in der JB. f. 1885, 549 besprochenen Abhandlung.

Doppelsalze. Das *eine Ferridfluorkalium*, $Fe_2F_6.6KF$, ist schon von Berzelius dargestellt worden. Das *andere*, $Fe_2F_6.4KF.2H_2O$, bildet sich beim Zusammenschmelzen von Eisenoxydhydrat mit saurem Fluorkalium und Auslaugen mit flufssäurehaltigem Wasser. *Manganidfluorammonium*, $Mn_2F_6.4NH_4F$. Die durch Auflösen von Manganoxyduloxyd in Flufssäure hergestellte Lösung giebt nicht sogleich einen Niederschlag, erst beim Eindampfen entsteht eine Krystallkruste, die in flufssäurehaltigem Wasser gelöst, beim freiwilligen Verdunsten schöne, prismatische, dunkle Krystalle bildet. Chlorbaryum giebt damit einen blafsrothen Niederschlag, der nach und nach eine schöne violette Farbe annimmt, Chlorstrontium und Chlorcalcium geben schmutzigrothe Niederschläge. *Manganidfluornatrium*, $Mn_2F_6.4NaF$, ist ein rothes, krystallinisches Salz, unter dem Mikroskop rectanguläre Tafeln mit abgestumpften Ecken zeigend. *Manganidfluorsilber*, $Mn_2F_6.2AgF.8H_2O$, scheidet sich beim Eindampfen der gemischten Lösungen von Fluorsilber und Manganidfluorid in dunklen, beinahe schwarzen Krystallen ab. *Chloropurpureokobaltmanganfluorid* entsteht beim Versetzen einer flufssauren Lösung von Manganoxyd mit einer kalt bereiteten Lösung von Chloropurpureochlorid als glänzender krystallinischer Niederschlag, unter dem Mikroskop vierseitige, rectanguläre Tafeln zeigend. — Zum Schlufs giebt Er eine Uebersicht über andere zu den beschriebenen Doppelfluoriden gehörende und auf dieselben Typen zurückführbare Verbindungen und theilt noch einige Beobachtungen über die Einwirkung der Hydrate des Aluminiums und analoger Elemente auf Fluornatrium mit. Nach Berzelius wirkt Thonerdehydrat auf Fluornatrium unter Bildung von Kryolith ein, während andererseits nach Schuch [1]) Natronhydrat aus Kryolith Fluornatrium und Thonerdehydrat bilden kann. Da diese beiden Processe einander entgegengesetzt sind, so geht wahrscheinlich keiner von ihnen völlig zu Ende, sondern es wird ein Gleichgewichtszustand eintreten, in welchem die Lösung gleichzeitig Kryolith, Fluornatrium und Natriumaluminat enthält, was in der That auch Seine Versuche ergaben. Während Thon-

[1]) JB. f. 1863, 193.

erdehydrat das Fluornatrium bis zu einer gewissen Grenze zersetzen kann, zeigen die Hydrate der übrigen Elemente dieser Gruppe ein ganz anderes Verhalten. Beim Kochen von Fluornatrium mit Eisenoxydhydrat tritt keine Spur von freiem Alkali auf, und ebensowenig zersetzen Chromoxydhydrat und Manganoxydhydrat die Fluornatriumlösung. Das Thonerdehydrat ist daher das einzige, welches wässeriges Fluornatrium zersetzen kann, was daher rührt, dafs das Aluminium eine gröfsere Verwandtschaft zum Fluor besitzt, als die übrigen Metalle der genannten Gruppe. Daher kommt es auch, dafs das wasserhaltige *Aluminiumfluorkalium*, $Al_2F_6 . 4KF . 2H_2O$, das einzige der Salze analoger Zusammensetzung ist, das sein Krystallwasser ohne partielle Zersetzung abgeben kann, während die übrigen stets etwas Fluor als Fluorwasserstoff verlieren. — Auch Seine[1]) Versuche, welche die Anwendung der Manganiddoppelfluoride zur Bestimmung des *Atomgewichts des Fluors* betreffen, sind jetzt von Ihm[2]) ausführlich unter Angabe einer vollständigen, auf diesen Gegenstand Bezug habenden Literatur veröffentlicht worden.

Auch Br. Franke[3]) hat Beiträge zur *Chemie des Mangans* veröffentlicht. Wird zu stark abgekühlter concentrirter Schwefelsäure trockenes chlorfreies übermangansaures Kali gebracht, so färbt sich die Schwefelsäure schön grün, und bei weiterem Eintragen scheidet sich aus derselben das von Aschoff[4]) untersuchte *Dimanganheptoxyd*[5]), Mn_2O_7, als metallisch grün glänzende, nicht benetzende Flüssigkeit ab. Wie schon Terreil[6]) erkannte, wird die Abscheidung der quecksilberartigen Flüssigkeit durch einen geringen Wasserzusatz veranlafst. Die Richtigkeit dieser

---

[1]) JB. f. 1886, 420. — [2]) J. pr. Chem. [2] 35, 541. — [3]) J. pr. Chem. [2] 36, 31 bis 43. — [4]) JB. f. 1860, 168. — [5]) Bezüglich der auch von Franke gebrauchten *Nomenclatur* der höheren *Manganoxyde* und analog zusammengesetzter Verbindungen möge hier auf die fehlerhafte, leicht zu Irrungen Veranlassung gebende Gewohnheit, die Oxyde einfach nach der Zahl der Sauerstoffatome ohne Rücksichtnahme auf die Zahl der Metallatome zu benennen, hingewiesen sein. Man nennt z. B. MnO Manganmonoxyd, MnO_2 Mangandioxyd, MnO_3 Mangantrioxyd, MnO_4 Mangantetroxyd; andererseits aber auch Mn_2O_3 Mangantrioxyd, Mn_2O_7 Manganheptoxyd u. s. w., während richtiger in den letzteren Fällen die Bezeichnung Dimangantrioxyd, Dimanganheptoxyd u. s. w. zu gebrauchen wäre. (*C. H.*) — [6]) JB. f. 1862, 157.

Beobachtung läfst sich leicht dadurch beweisen, dafs man in gleiche Mengen verschieden concentrirter Schwefelsäure Kaliumpermanganat einträgt; es wird dann die metallglänzende Flüssigkeit zuerst aus der weniger concentrirten Säure abgeschieden, während sich in die stärkere Säure noch viel mehr Permanganat eintragen läfst, ohne dafs die Abscheidung des Heptoxyds stattfindet. Man kann die grüne Schwefelsäure beinahe vollständig entfärben, indem man sie stark abkühlt und vorsichtig mit wenig Wasser versetzt, durch welches sie unter Abscheidung von Dimanganheptoxyd fast vollständig farblos wird. Der Wassergehalt der concentrirten Schwefelsäure und das bei der Umsetzung mit Schwefelsäure frei werdende Wasser bedingen die Abscheidung des Manganheptoxyds unter gewöhnlichen Verhältnissen. Das Dimanganheptoxyd verpufft beim Erhitzen unter Feuererscheinung und Abscheidung von Mangandioxyd. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit grüner, in Wasser dagegen mit violetter Farbe. Die grün gefärbte Schwefelsäure zersetzt sich beim Erwärmen unter lebhafter Sauerstoffentwickelung und beim Erkalten scheidet sich ein rothbraunes Salz ab. Erhitzt man jedoch eine solche grüne Schwefelsäure, die noch viel unzersetztes, überschüssiges Kaliumpermanganat enthält, vorsichtig auf 50°, so entwickeln sich violette Dämpfe, die sich in einer Vorlage zu einer dunkelrothen Masse verdichten. Man kann diese violetten Dämpfe auch dadurch erhalten, dafs man die grüne, überschüssiges Permanganat nicht enthaltende Schwefelsäure auf 30 bis 40° erwärmt und ihr sehr langsam Wasser zutropfen läfst. Die durch Verdichtung dieser Dämpfe erhaltene dunkelrothe, feuchte Masse enthält neben wechselnden Mengen von Mangandioxyd ein höheres Oxyd, *Mangantrioxyd*, MnO_3. Dieses letzere löst sich in Wasser mit hellrother Farbe, die Lösung färbt sich jedoch bald unter Abscheidung von Sauerstoff und Mangandioxyd dunkelroth, indem sich Uebermangansäure bildet. Das Mangantrioxyd unterscheidet sich ferner von dem Heptoxyd dadurch, dafs es sich beim Erhitzen theilweise wieder in violetten Dämpfen verflüchtigen läfst. Unter Anwendung stärkerer Hitze zerfällt es jedoch in krystallinisches Mangandioxyd und Sauerstoff. Aus dem Mitgetheilten geht

hervor, dafs die violetten Dämpfe durch Mangantrioxyd erzeugt werden und dafs dieses ein mit dem Dimanganheptoxyd nicht zu vergleichender Körper ist. Die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das Kaliumpermanganat läfst sich durch folgende Gleichungen ausdrücken: I. $2 KMnO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2 HMnO_4$. II. $2 HMnO_4 + H_2SO_4 = (MnO_3)_2SO_4 + 2 H_2O$[1]). Die grüne Schwefelsäure enthält also ein *Oxysulfat*, $(MnO_3)_2SO_4$, dem von Aschoff[2]) analysirten *Oxychlorid*, MnO_3Cl, und dem von Wöhler[3]) dargestellten *Oxyfluorid*, MnO_3F, entsprechend zusammengesetzt. Die drei Körper verhalten sich gegen Wasser ganz gleich, indem sie in Uebermangansäure und freie Mineralsäure zerfallen. Setzt man zu einer abgekühlten Lösung des Oxysulfats nur wenig Wasser, so wird Dimanganheptoxyd abgeschieden. Erwärmt man jedoch die grüne Lösung auf 30° und setzt dann eine geringe Menge Wasser hinzu, so wird Mangantrioxyd nach der Gleichung: $(MnO_3)_2SO_4 + H_2O = 2 MnO_3 + H_2SO_4 + O$ gebildet. Aus demselben Grunde erklärt sich die Bildung von Mangantrioxyd, wenn man die Oxysulfatlösung mit Kaliumpermanganat auf 50° erwärmt, wobei letzteres unter Bildung von Wasser (?) in Oxysulfat übergeführt wird, während das entstehende Wasser eine äquivalente Menge Oxysulfat in Schwefelsäure, Mangantrioxyd und Sauerstoff zerlegt. Interessant ist auch die Zersetzung des Dimanganheptoxyds an feuchter Luft in Manganhyperoxyd, Mangantrioxyd und ein blaues Gas, welche besonders lebhaft durch die directen Sonnenstrahlen geschieht. Das blaue Gas zeigt alle Ozonreactionen, verhält sich jedoch insofern anders als Ozon, als es schon bei 150° zerfällt, wie schon Schönbein[4]) beobachtete. Es zeigt auch noch andere Verschiedenheiten. Das Gas, das man in Form eines mattblauen Nebels erhält, wird von Wasser nicht absorbirt, dagegen verschwindet es sofort, wenn man es mit concentrirter Schwefelsäure oder absolutem Aether in Berührung bringt, während das auf andere Weise dargestellte Ozon sich indifferent gegen concentrirte Schwefelsäure verhält. — Zur Reindarstellung des *Mangan-*

[1]) In dem Original steht unrichtigerweise $1 H_2O$. — [2]) JB. f. 1860, 169. — [3]) Ann. Phys. [1] 9, 619. — [4]) Gmelin-Kraut, Handb. 1, II, 26.

trioxyds eignet sich die oben angegebene Methode nicht gut. Bequemer erhält man dasselbe durch Zersetzung der grünen Lösung des Manganoxysulfats mit calcinirter Soda oder Potasche, welche entsprechend der Gleichung: $(MnO_3)_2SO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + 2MnO_3 + CO_2 + O$ vor sich geht. 20 ccm der Lösung von 5 bis 8 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Schwefelsäure läfst man in einen kleinen Kolben, worin sich 10 g calcinirte Soda befinden, tropfenweise einfliefsen und die sich entwickelnden violetten Dämpfe ein durch eine Kältemischung abgekühltes U-Rohr passiren, worin sie sich zu einer dunkelrothen amorphen Masse condensiren. Sobald sich keine violetten Dämpfe mehr entwickeln, schaltet man den Kolben aus und einen neuen mit calcinirter Soda gefüllten ein und beginnt die Operation zum zweiten Male. Bezüglich der Oxysulfatlösung ist hauptsächlich darauf zu sehen, dafs dieselbe kein ausgeschiedenes Manganheptoxyd enthält, welches in Folge der durch die Zersetzung entstandenen hohen Temperatur unter Verpuffung in Mangandioxyd zerfällt und das entstandene Trioxyd verunreinigt. Das *Mangantrioxyd* besitzt in dünner Schicht eine rothe, in dicker dagegen eine dunkelrothe, beinahe schwarze Farbe, riecht eigenthümlich, reizt zum Husten und verdampft gegen 50° in violetten Dämpfen unter theilweiser Zersetzung in krystallinisches Mangandioxyd und Sauerstoff; in Wasser löst es sich schwer mit hellrother Farbe zu Mangansäure, die sich jedoch bald zersetzt. Beim Einleiten der Dämpfe in Kali- oder Natronlauge lösen sie sich mit grüner Farbe zu mangansauren Alkalien, welche schon durch eine schwache Säure wieder in Mangansäure zerlegt werden, und sich auch ohne Säurezusatz bald in Mangandioxydhydrat und freies Alkali spalten. Leitet man die Dämpfe des Mangantrioxyds in absoluten Aether, so tritt Zersetzung in Mangandioxyd und Sauerstoff ein. Das Mangantrioxyd ist ein äufserst kräftiges Oxydationsmittel, so dass beim Einleiten seiner violetten Dämpfe in salzsäurehaltigen, absoluten Aether zuerst Bildung von grünem, salzsaurem Mangantetrachlorid eintritt; setzt man nun die Operation fort, so färbt sich, wenn alle Salzsäure verbraucht ist, der Aether intensiv blau, indem eine Verbindung des Tetrachlorids

mit Aether entsteht. Leitet man Mangantrioxyd in Salzsäure, so tritt unter Chlorentwickelung Braunfärbung der Salzsäure, wie beim Auflösen von Mangandioxyd ein; bringt man es dagegen in concentrirte Schwefelsäure, so erscheint zuerst Gelbfärbung der Schwefelsäure, dann bildet sich unter Abscheidung von Mangandioxyd die grüne Lösung von Manganoxysulfat. Das Mangantrioxyd besitzt eine aufserordentliche Färbekraft; 50 mg genügen, um die Innenwand eines Literkolbens vollständig mit einer intensiv rothen Farbe zu bedecken. Durch Einleiten in Wasser bildet sich daraus *Mangansäure*, MnO_4H_2, deren Lösung eine hellrothe Farbe besitzt. Dieselbe ist sehr unbeständig und geht unter theilweiser Zersetzung in Manganhyperoxyd und Sauerstoff in eine tief dunkelrothe Lösung von *Dimangansäure* über, welcher nach Seinen Analysen die Zusammensetzung $O(MnO_3H)_2$ zukommt. — Bezüglich des von Nicklés[1]) erhaltenen grünen *Mangantetrachlorids* und der blauen Aetherverbindung desselben, welche nach Christensen[2]) aus wasserhaltigem und wasserfreiem Mangansesquichlorid bestehen sollen, fand Er, dafs nicht das Wasser, sondern die Salzsäure auf die Farbe der Verbindung von Einflufs ist. Leitet man Salzsäuregas in stark abgekühlten Aether, in welchem Manganhyperoxyd suspendirt ist, so färbt sich derselbe zuerst blau und bei fortgesetztem Einleiten, auch wenn man den Aether von dem Manganhyperoxyd getrennt hat, grün. Die von Ihm ausgeführte Analyse der durch Schütteln von Manganhyperoxyd mit salzsäurehaltigem Aether erhaltenen grünen Lösung ergab allerdings das Verhältnifs zwischen Mangan und wirksamem Chlor zu annähernd 1 : 1. Daraus folgt jedoch noch nicht, dafs diese Lösung ein Sesquichlorid enthält, indem, wie mit Salzsäure, das Mangantetrachlorid auch mit *Manganchlorür* sich verbinden kann, welches aus einem Theil des Mangantetrachlorids unter Bildung von Monochloräther durch Reduction entstanden ist. Solche grüne, den Körper $MnCl_2 . MnCl_4$ enthaltende Lösungen werden durch viel Aether unter Blaufärbung zersetzt, wobei Mangantetrachlorid sich mit dem Aether zu ver-

[1]) JB. f. 1865, 225; f. 1866, 263. — [2]) JB. f. 1886, 419 und dieser JB. S. 496.

einigen scheint, während Manganchlorür zurückbleibt. Leitet man in diesen blauen Aether trockenen Chlorwasserstoff, so entsteht *salzsaures Mangantetrachlorid*, $MnCl_4 . 2HCl$, das sich in ölartigen Tropfen auf dem Boden absetzt, und worin das Verhältnifs von Mangan zu wirksamem Chlor gleich 1 : 2 gefunden wird. Die Darstellung geschieht am besten in folgender Weise. In abgekühlte ätherhaltige Salzsäure wird Kaliumpermanganat eingetragen, wobei eine dunkelgrüne Lösung von $MnCl_2 . MnCl_4$ erhalten wird, aus der sich viel Mangandioxyd abscheidet. Aus diesem Product kann man durch Schütteln mit absolutem Aether alles Mangantetrachlorid bequem extrahiren. Der erhaltene, tiefblau gefärbte Aether wird in ein Kältegemisch gebracht und sodann mit trockenem Chlorwasserstoff übersättigt, wobei sich auf dem Boden des Gefäfses eine grüne, ölartige Flüssigkeit abscheidet, welche aus H_2MnCl_6 besteht. Bemerkenswerth ist das Verhalten dieser Körper beim Zusatz von wenig Wasser. Setzt man zur blauen Aetherverbindung eine geringe Menge Wasser, so wird beinahe alles Mangan als Mangandioxydhydrat abgeschieden, während eine kleine Menge einer gelblichen Flüssigkeit entsteht, die Manganoxydulsalz enthält. Setzt man dagegen zu $MnCl_2 . MnCl_4$ oder $MnCl_4 . 2HCl$ eine geringe Menge Wasser, so wird die Lösung unter Salzsäureentwickelung schwach roth gefärbt, welche Färbung jedoch bald vergeht, wonach sich etwas Mangandioxydhydrat abscheidet. Man kann diese rothe Farbe der Lösung beständiger machen, wenn man statt Wasser geringgrädigen Weingeist zur grünen Lösung zusetzt. Die rothe Farbe der so erhaltenen Lösung rührt wahrscheinlich von einem *Manganoxychlorid*, H_2MnCl_4O oder $MnMnCl_4O$, her, das aus H_2MnCl_6 oder $MnMnCl_6$ durch Aufnahme von Wasser entstanden sein kann. Dieses Oxychlorid zersetzt sich wahrscheinlich entsprechend den beiden Gleichungen: I. $H_2Cl_2 . MnCl_2O + H_2O = 4HCl + MnO_2$ und II. $2(MnCl_2 . MnCl_2O) = MnCl_2 . MnO_2Cl_2 + 2MnCl_2$. Die gelblichen Lösungen würden demnach Manganylchlorid enthalten, und zwar würde von diesem mehr entstehen bei der Zersetzung der Verbindung $MnCl_2 . MnCl_4$, als bei der Zersetzung des H_2Cl_2 $MnCl_4$, bei welchem sich mehr Mangandioxydhydrat bildet.

Derselbe[1]) hat auch das blaue, dem Ozon sehr ähnliche Gas (siehe S. 501), das sich beim Ueberleiten von mit Wasserdampf gesättigter Luft über *Manganoxysulfat* bildet, näher untersucht. Dasselbe besteht aus einem höheren Oxyd des Mangans, vermuthlich dem *Mangantetroxyd*, MnO_4. Die Darstellung geschieht am einfachsten in der Weise, dafs man Kohlensäure, welche bei 40 bis 50° mit Wasserdampf gesättigt ist, in die das Manganoxysulfat enthaltende Flasche leitet. Das Gaseinleitungsrohr mufs die Oxysulfatlösung beinahe berühren, ohne ganz einzutauchen. Die austretenden Gase läfst man durch zwei U-Röhren streichen; in der ersten verdichtet sich etwas mitgerissenes Mangantrioxyd, im zweiten Rohr, in welchem sich Chlorcalcium oder ausgeglühte Chamottestückchen befinden, dagegen ein blauvioletter, amorpher Körper, der sich in Wasser unter Sauerstoffentwickelung mit hellrother Farbe löst. Die rothe Lösung enthält Mangansäure. Das Tetroxyd unterscheidet sich vom Trioxyd durch seine blauviolette Farbe; sein Dampf ist dunkelblau gefärbt, während der des Mangantrioxyds violett ist. Es ist viel flüchtiger als das letztere und besitzt ein noch geringeres Bestreben, sich mit Wasser zu vereinigen als dieses. Man kann daher seinen Dampf unter Wasser auffangen; erst nach längerem Schütteln zerfällt es in Mangansäure und Sauerstoff. Durch absoluten Aether sowie concentrirte Schwefelsäure wird es zersetzt. Die Bildung desselben aus dem Oxysulfat durch Zersetzung mit Wasser kann man sich nach der Gleichung: $(MnO_3)_2SO_4 + H_2O = MnO_4 + MnO_3 + H_2SO_4$ verlaufend denken. Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, dafs bei der Zersetzung des Oxysulfats nur Sauerstoff entweicht, der kleine Mengen Mangantrioxyd und Mangantetroxyd enthält; fängt man diesen Sauerstoff über concentrirter Schwefelsäure auf, so werden die Manganoxyde absorbirt und es bleibt gewöhnlicher Sauerstoff zurück, der nicht die geringste Menge Ozon enthält. Die von Böttger[2]) gemachte Angabe, dafs man beim Zusammenbringen von *Kaliumpermanganat* und Vitriolöl *Ozon* erhält, ist somit nicht richtig. — Trägt man

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 36, 166 bis 174. — [2]) JB. f. 1862, 44.

in warme, mäfsig concentrirte Schwefelsäure Kaliumpermanganat in kleinen Portionen ein, so wird letzteres anfangs mit rother Farbe unter lebhafter Sauerstoffentwickelung gelöst; bei weiterem Eintragen geht die Farbe in Braun über, was durch das Freiwerden von Wasser bedingt ist; bei fortgesetztem Zufügen von Kaliumpermanganat entwickelt sich sehr viel Mangantrioxyd, ferner wird auch etwas Manganheptoxyd abgeschieden, welches man durch Umschwenken der Schwefelsäure wieder in Lösung zu bringen sucht. Sobald die braune Schwefelsäure kein Permanganat mehr zu lösen vermag, erwärmt man dieselbe, wobei sich unter Sauerstoffentwickelung ein schön krystallinisches, bordeauxrothes Salz ausscheidet. Man giefst nach dem Erkalten die braune Flüssigkeit möglichst vollständig ab, wäscht sodann das Salz mit absolutem Alkohol und zuletzt mit Aether. Die Krystalle bestehen aus einem Doppelsalz von *schwefelsaurem Manganoxyd mit schwefelsaurem Kali*, $2 Mn_5(SO_4)_8 . 5 K_2SO_4$; sie lösen sich in verdünnter Schwefelsäure mit brauner, in mäfsig concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. Durch viel Wasser zerfällt es in Mangandioxydhydrat, Manganvitriol und eine gelbliche Lösung. Beim Eintragen des Salzes in das Wasser bemerkt man, dafs sich zuerst kleine, gelblich glänzende Blättchen abscheiden, die sich beim Stehen der freie Schwefelsäure enthaltenden Flüssigkeit bald in Mangandioxydhydrat und Manganoxydulsulfat zerlegen. Giefst man jedoch das schwefelsäurehaltige Wasser von den ausgeschiedenen Krystallblättchen ab, so lassen diese sich isoliren und durch Waschen mit Alkohol und Aether rein erhalten. Dieselben bilden kleine, gelblich metallisch glänzende Krystallblättchen, welche in Massen eine braunschwarze Farbe besitzen. Ihre Zusammensetzung ist Mn_5O_8, welche daher dem Sulfat $Mn_5(SO_4)_8$ entspricht, woraus es entstanden ist. Man kann dieses Oxyd auch auffassen als *manganigsaures Manganoxydul* und es ableiten von einer *polymanganigen Säure* (Mangandioxydhydrat), $3 MnO_2 . 2 H_2O = (OH)_2Mn =O_2=Mn=O_2=Mn(OH)_2$. Diese manganige Säure kann sich der starken Schwefelsäure gegenüber wie eine Base verhalten und sich mit derselben zu einem Salz vereinigen. Die braunen Lösungen, welche man beim Eintragen der manganigen Säure

oder des Doppelsalzes in Schwefelsäure erhält, werden diese Verbindung von manganiger Säure mit Schwefelsäure enthalten. Durch Wasser werden dieselben alsbald zersetzt in *Mangandioxydhydrat* (*trimanganige Säure*, $3 MnO_2 . 2 H_2O$) und Schwefelsäure. Den Körper, welcher in diesen braunen Lösungen enthalten ist, kann man sich auch entsprechend der Gleichung $Mn_3O_4(SO_4)_2 = (MnO_2)SO_4 + MnO_2 + MnSO_4$ zerlegt denken, denn es bildet sich stets krystallinisches Mangandioxyd und eine gelbliche Lösung, die vielleicht *Manganylsulfat*, MnO_2SO_4, enthält. Thatsächlich findet man, wenn sich viel krystallinisches Mangandioxyd abgeschieden hat, auch die titrirbare Menge Sauerstoff in der gelben Lösung vergröfsert. Die freie trimanganige Säure entwickelt in wässeriger Lösung langsam Sauerstoff und geht wieder in manganigsaures Manganoxydul über. Bezüglich der rothen Schwefelsäurelösung, welche man beim Eintragen von manganiger Säure in mäfsig concentrirte Schwefelsäure erhält, ist zu erwähnen, dafs dieselbe durch viel Wasser in freie manganige Säure zerlegt wird, wobei sich aber stets eine kleine Menge Mangansäure resp. Dimangansäure bildet.

Derselbe[1]) hat ferner ein *Doppelsalz eines schwefelsauren Manganoxyds mit Schwefelsäure*, $Mn_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 . 4 H_2O$, dargestellt. Man trägt in 100 ccm concentrirter Schwefelsäure 8 g Kaliumpermanganat ein und erwärmt unter Umschwenken. Die kleinen Mengen Manganheptoxyds, die sich während des Erwärmens der grünen Flüssigkeit bilden, lösen sich beim Umschwenken leicht in der concentrirten heifsen Schwefelsäure. Bei 70° beginnt die Zersetzung unter Sauerstoffentwickelung, worauf man das Erwärmen mäfsigt und dafür Sorge trägt, dafs die Temperatur der Schwefelsäure nicht über 100° steigt. Nach kurzer Zeit scheidet sich dann ein rothbraunes, krystallinisches Salz aus, und nachdem sich so der gröfste Theil des Oxysulfats zersetzt hat, läfst man erkalten, giefst die grün gefärbte Schwefelsäure von dem Krystallbrei ab und sucht letzteren durch Absaugen möglichst vollständig von anhängender Schwefelsäure zu befreien.

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 36, 451 bis 468.

Durch Eintragen in Alkohol und Waschen damit entfernt man die letzten Reste anhängender Schwefelsäure. Hierbei ist jedoch zu bemerken, daſs man nicht zu viel des Salzes in wenig Alkohol auf einmal eintragen darf, da sonst eine Erwärmung und Bildung von *Aetherschwefelsäure* stattfindet, die sich mit dem schwefelsauren Manganoxyd zu einer leicht zersetzlichen Doppelverbindung vereinigt. Der anhaftende Alkohol wird schlieſslich durch Waschen mit Aether möglichst vollständig weggenommen und dieser durch Erwärmen auf dem Sandbade verjagt. Man erhält derart ein schön dunkelrothes, krystallinisches Salz von der empirischen Zusammensetzung $Mn_2O_3 . 4 SO_3 . 5 H_2O$. Mit wenig Wasser zersetzt es sich in Manganoxydulsulfat, Schwefelsäure und manganoxydulhaltiges Mangandioxydhydrat, entsprechend der Gleichung $Mn_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 + 4 H_2O = MnSO_4 + 3 H_2SO_4 + MnO_2 . 2 H_2O$. Dieser Zerfall deutet darauf hin, daſs die beiden Manganatome in diesem Salz verschiedenwerthig sind. Man kann sich diesen Zersetzungsproceſs derart denken, daſs zuerst bei Zusatz von Wasser das Salz in *Manganoxydhydrat* und freie Schwefelsäure zersetzt wird und daſs das letztere, welches als *manganigsaures Manganoxydul* [$\overset{II}{Mn}=O_2=\overset{IV}{Mn}(OH)_2$] aufgefaſst werden muſs, weiterhin von der anwesenden Schwefelsäure in Manganosulfat und manganige Säure zerlegt wird. Die *orthomanganige Säure* $Mn(OH)_4$ scheint nicht beständig zu sein, denn man erhält bei der Zersetzung des Manganoxydhydrats stets eine manganige Säure von der Zusammensetzung $MnO(OH)_2$; man kennt jedoch von ersterer das normale Manganoxydulsalz im *Manganoxyduloxyd*, welches beim Behandeln mit Säuren in 2 Mol. Manganoxydulsalz und 1 Mol. Mangandioxydhydrat zerlegt wird, und daher die Formel $\overset{II}{Mn}=O_2=\overset{IV}{Mn}=O_2=\overset{II}{Mn}$ besitzt. Die freie Schwefelsäure ist derjenige Factor, der die Zersetzung des gebildeten Manganoxydhydrats (saures manganigsaures Manganoxydul) bewirkt, und um letzteres zu erhalten, braucht man nur dafür zu sorgen, daſs die bei der Zersetzung des Salzes $Mn_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 . 4 H_2O$ entstehende freie Schwefelsäure sofort beseitigt wird, was leicht dadurch erreicht werden kann, daſs man dasselbe zu kleinen Portionen in verdünnte

Sodalösung einträgt. Man erhält derart einen braunen krystallinischen Körper, der nach dem Waschen mit Alkohol und Aether beim Erhitzen 1 Mol. Wasser verliert, und durch verdünnte Säuren in 1 Mol. Manganoxydulsalz und 1 Mol. Mangandioxydhydrat zerfällt. — *Schwefelsaures Manganoxyd*, $Mn_2(SO_4)_3$, gleich *manganschwefelsaurem Manganoxydul*. Zur Darstellung werden 8 g Kaliumpermanganat in 100 ccm concentrirter Schwefelsäure eingetragen und letztere unter stetigem Umschwenken erwärmt. Nachdem die Temperatur von 70° erreicht ist, setzt man das Erwärmen derselben fort, wobei unter Sauerstoffentwickelung die grüne Farbe bald in eine violette übergeht. Anfangs scheidet sich das erwähnte rothbraune Salz ab, welches aber durch das starke Erhitzen der Schwefelsäure sich in ein grünes krystallinisches Salz verwandelt. Sobald dieses grüne Salz entstanden ist, läfst man erkalten, giefst sodann die violette Lösung von dem Krystallbrei möglichst vollständig ab, entfernt durch Absaugen den gröfsten Theil der anhaftenden Schwefelsäure und verdampft schliefslich durch Erhitzen in einer Porcellanschale die letzten Reste der freien Schwefelsäure. Man erhält dann ein dunkelgrünes krystallinisches, vollständig reines Salz. Setzt man zu demselben Wasser, so zerfällt es in manganoxydulhaltige manganige Säure, Manganvitriol und freie Schwefelsäure, und zwar ist das Gewichtsverhältnifs des in der manganigen Säure ausgeschiedenen Mangans zu dem im gelösten Manganvitriol enthaltenen nahezu wie 1 : 1. Diese Zersetzung durch Wasser deutet darauf hin, dafs die beiden Manganatome verschiedenwerthig fungiren und dafs diesem Sulfat die Constitution $\overset{II}{Mn}{=}(SO_4)_2{=}\overset{IV}{Mn}SO_4$ oder die eines manganschwefelsauren Manganoxyduls zukommt, das sich von einer *Manganschwefelsäure*, $(HO{-}SO_2{-}O)_2{=}\overset{IV}{Mn}SO_4$, ableitet. Die früher beschriebene *Manganchlorwasserstoffsäure* mufs eine ähnliche Constitution besitzen, so dafs die Manganoxydulsalze der beiden Verbindungen die Formeln $\overset{II}{Mn}{=}(SO_4)_2{=}\overset{IV}{Mn}SO_4$ resp. $\overset{II}{Mn}{=}Cl_4{=}\overset{IV}{Mn}Cl_2$ erhalten. Beide Salze verhalten sich in allen Reactionen vollständig gleich. Sie geben mit sehr wenig Wasser eine rothe Lösung, mit mehr Wasser zer-

fallen sie in manganige Säure. An die Manganschwefelsäure und Manganchlorwasserstoffsäure reihen sich noch die manganige Säure und die *Manganfluorwasserstoffsäure* an, deren Mangansalz als *Mangansesquifluorid* neuerdings [1]) beschrieben worden ist. Das *schwefelsaure Manganoxyd* zerfällt beim Erhitzen in schwefelsaures Manganoxydul, Schwefelsäureanhydrid und Sauerstoff. Beim Eintragen in kalte Schwefelsäure bleibt es unverändert, beim Erwärmen löst es sich mit violetter Farbe. In verdünnter Schwefelsäure geht es in das rothbraune Salz, $Mn_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 . 4H_2O$, über, das durch Erhitzen wieder in grünes schwefelsaures Manganoxyd zurückgeführt wird. Das grüne Salz zieht schnell Wasser aus der Luft an und zerfliefst dabei mit rother Farbe, indem sich wahrscheinlich rothes Manganoxysulfat bildet, das unter weiterer Aufnahme von Wasser in braunes basisches Salz übergeht. Zur Darstellung eines *Doppelsalzes von schwefelsaurem Manganoxyd mit Kaliumsulfat*, $Mn_2(SO_4)_3 . K_2SO_4$, eignet sich die schwach grün gefärbte concentrirte Schwefelsäure, aus welcher sich das saure Salz, $Mn_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 . 4H_2O$ (S. 507), ausgeschieden hat, sehr gut, da sie viel Kaliumdisulfat enthält. Man fügt ein wenig Wasser hinzu, bis die Farbe in Braun übergeht, und trägt nun in die Lösung noch 8 g Kaliumpermanganat ein. Beim Erwärmen scheiden sich gröfsere Mengen von Uebermangansäure ab, die man durch Umschwenken wieder in Lösung zu bringen sucht; aufserdem entweichen noch MnO_3 und MnO_4 gasförmig. Wegen der Abscheidung von Dimanganheptoxyd (Uebermangansäure) mufs das Erwärmen mit Vorsicht stattfinden, denn letzteres zersetzt sich plötzlich unter Verpuffung in Manganhyperoxyd, welches in feinen Flocken umherfliegt. Das Erhitzen der schwefelsauren Lösung wird allmählich fortgesetzt, worauf sich unter Sauerstoffentwickelung ein rothbraunes krystallinisches Salz abscheidet. Man läfst nun erkalten, giefst und saugt die Schwefelsäure von dem Krystallbrei ab, wäscht mit absolutem Alkohol, zuletzt mit Aether aus. Man erhält so ein schön rothbraunes krystallinisches Salz, welches sich in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen

[1]) Christensen, dieser JB. 497.

mit violetter, in mäfsig concentrirter mit rother und in verdünnter Schwefelsäure mit brauner Farbe löst, woraus sich dann manganige Säure abscheidet. Beim Erhitzen zerfällt es in Mangansulfat, Schwefelsäureanhydrid und Sauerstoff. An feuchter Luft zieht es leicht Wasser an und zerfliefst mit rother Farbe. Fügt man wenig Wasser dem Salz hinzu, so zersetzt es sich unter Abscheidung von manganiger Säure in Manganvitriol und freie Schwefelsäure. Das Gewichtsverhältnifs des Mangans im ausgeschiedenen Mangandioxydhydrat zum Mangan im gelösten Mangansulfat verhält sich wie 1 : 1. Ferner scheidet sich, wenn man das Salz in Sodalösung einträgt, krystallinisches Manganoxydhydrat aus. Diese beiden letzten Thatsachen beweisen, dafs in dem Doppelsalz jenes *manganschwefelsaure Manganoxydul* enthalten ist, dessen Constitution durch die Formel $\overset{II}{Mn}(SO_4)_2\overset{VI}{Mn}SO_4$ ausgedrückt wird. *Krystallisirtes Manganoxydhydrat* (*saures manganigsaures Manganoxydul*), $\overset{II}{Mn}O_2\overset{IV}{Mn}(OH)_2$, erhält man, wenn man eines der angeführten Doppelsalze in Sodalösung einträgt. Es scheidet sich hierbei ein Krystallpulver aus. Die Krystalle sind stahlgrau metallglänzend, in dichten Massen braun. Mit verdünnten Säuren zerfällt es in Manganoxydulsalz und manganige Säure, woraus sich die Richtigkeit der obigen Constitutionsformel ergiebt. *Manganige Säure* (*Mangandioxydhydrat*), $\overset{IV}{Mn}O(OH)_2$. Setzt man zu den oben beschriebenen Doppelsalzen oder zu schwefelsaurem Manganoxyd wenig Wasser, so fällt ein zimmtbrauner Niederschlag aus, der aus Mangandioxydhydrat besteht. Dasselbe ist stets manganoxydulhaltig, da das sich zuerst bildende Manganoxydhydrat nicht vollständig durch die freie Schwefelsäure in manganige Säure und Manganvitriol zersetzt wird. Kochen darf man die ausgeschiedene manganige Säure nicht, da sie dabei Sauerstoff verliert und in manganigsaures Manganoxydul übergeht. Das letztere besitzt eine braunschwarze Farbe und leitet sich von einer polymanganigen Säure ab. Dadurch erklären sich auch die verschiedenen Resultate, die früher[1]) bezüglich der

[1]) Vergl. Wright u. Menke, JB. f. 1880, 316; Veley, JB. f. 1880, 317; f. 1881, 243; f. 1882, 303.

Zusammensetzung des Mangandioxydhydrats erhalten wurden. Rein wird die manganige Säure gewonnen, wenn man die erwähnten Doppelsalze oder das schwefelsaure Manganoxyd in verdünnte Schwefelsäure einträgt, in welcher sie sich zuerst mit brauner Farbe lösen. Aus der braunen Flüssigkeit scheidet sich bald ein zimmtbrauner Niederschlag aus, der möglichst schnell abfiltrirt und mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen wird. Aufser der manganigen Säure kennt man noch *polymanganige Säuren*. Eine solche, $3 MnO_2 . 2 H_2O$, wurde von Ihm [1]) schon früher beschrieben. Ein saures Salz einer polymanganigen Säure ist von Stingl und Morawski [2]) durch Reduction von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung als brauner Niederschlag von der Zusammensetzung $8 MnO_2 . 3 H_2O . K_2O$ erhalten. *Die Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Mangandioxyd* läfst sich durch folgende Gleichungen versinnlichen. Zuerst bildet sich Manganchlorwasserstoffsäure, die sich in Manganchlorür, Chlor und Salzsäure zersetzt: I. $MnO_2 + 6 HCl = MnCl_6H_2 + 2 H_2O$; II. $MnCl_6H_2 = Cl_2 + MnCl_2 + 2 HCl$. Ist aber genügend Manganchlorür gebildet worden, so verbindet es sich mit dem entstehenden $MnCl_6H_2$. III. $MnCl_2 + H_2(MnCl_6) = Mn(MnCl_6) + 2 HCl$. Das *manganchlorwasserstoffsaure Manganoxydul* wird durch Wasser in Manganoxydhydrat und Salzsäure zerlegt. IV. $Mn(MnCl_6) + 4 H_2O = MnO_2 Mn(OH)_2 + 6 HCl$. Dieses Manganoxydhydrat zerfällt durch die freie Salzsäure in Manganchlorür und Mangandioxydhydrat, welches sich dann mit Salzsäure vereinigt und jene braunen Lösungen bildet. Diese Erklärungen stimmen mit der von Berthelot [3]) aufgefundenen Thatsache überein, dafs, wenn man in einem Gemisch von wechselnden Mengen Manganchlorür und Salzsäure Mangandioxyd löst, das letztere in den durch Wasser erzeugten Niederschlägen genau proportional dem zugesetzten Manganchlorür zunimmt, bis auf 1 Mol. MnO_2 1 Mol. $MnCl_2$ angewandt ist; denn dann zersetzt sich das entstehende H_2MnCl_6 nicht, sondern verbindet sich nach Gleichung III. zu

---

[1]) Siehe oben S. 506. — [2]) JB. f. 1878, 275. — [3]) JB. f. 1880, 262.

$Mn(MnCl_6)$, das durch Wasser und Salzsäure in manganige Säure zerlegt wird.

P. Laugier[1]) hat durch *Einwirkung von seleniger Säure auf Manganhyperoxyd* einige neue *Verbindungen des Manganoxyds und der selenigen Säure* erhalten. Eine concentrirte, wässerige Lösung der selenigen Säure wirkt auf das natürliche Manganhyperoxyd sehr langsam ein, dagegen wird das durch Einwirkung von Manganchlorür auf Kaliumpermanganat erhaltene *Hydrat* des Mangandioxyds sehr leicht von der selenigen Säure angegriffen. Die Mischung erhitzt sich ein wenig und man erhält eine braune Lösung, die sich jedoch sofort zersetzt und einen orangegelben Körper bildet, während selenigsaures Manganoxydul in der Lösung bleibt. Der orangegelbe Körper, mit heifsem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet, enthält selenige Säure und Manganoxyd, ist jedoch nicht rein und schliefst immer etwas Mangandioxyd ein. Um ihn rein zu erhalten, erhitzt man in einer zugeschmolzenen Röhre 1 Mol. Mangandioxydhydrat mit 6 Mol. Selenigsäure, gelöst in 500 g Wasser. Man erhält so einen roth gefärbten und dichten Körper, der sich besser als jener auswaschen läfst und nach dem Trocknen bei 100° folgende Eigenschaften besitzt. Er ist unlöslich in Wasser, wird von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure weder in der Kälte noch, mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, beim Kochen angegriffen. Schweflige Säure löst ihn unter Abscheidung von Selen; Salzsäure greift ihn leicht schon in der Kälte unter Entwickelung von Chlor an; Alkalien zersetzen ihn in Manganoxyd und selenige Säure. Gegen 200° erhitzt, verliert er nur Wasser, gegen 600° entweicht auch selenige Säure und es entsteht ein röthliches, in Wasser lösliches Pulver von Manganoselenat. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $Mn_2O_3 . 4 SeO_2$. Erhitzt man dieses *saure Selenit des Manganoxyds* mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 140°, so erhält man eine neue Verbindung in kleinen, grünen Prismen, welche aus einem *basischen Selenit des Manganoxyds*, $Mn_2O_3 . 2 SeO_2$, besteht und

---

[1]) Compt. rend. **104**, 1508; Bull. soc. chim. [2] **47**, 915.

sich gegen Wasser, Säuren und Alkalien wie das saure Selenit verhält. Beim Erhitzen auf 600° entweicht keine selenige Säure. Man kann dieses Selenit direct erhalten, wenn man 1 Mol. Manganhyperoxydhydrat und 2 Mol. selenige Säure in concentrirter Lösung auf 140° erhitzt. Läfst man endlich dieses basische Selenit mit überschüssiger Selenigsäurelösung während eines Monats in Berührung, so wandelt es sich in einen neuen, rothen, gut krystallisirten Körper um, der wasserhaltig ist und dem *neutralen Selenit des Manganoxyds*, $Mn_2O_3 . 3 SeO_2 . 5 H_2O$, entspricht.

H. Baubigny [1]) hat durch fünfjähriges Aufbewahren einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten und mit etwas überschüssigem Ammoniumacetat und einigen Tropfen Essigsäure versetzten Mangansulfatlösung im zugeschmolzenen Gefäfs sehr deutlich ausgebildete, octaëdrische Krystalle von *Manganblende* (Alabandin), MnS, erhalten.

A. Recoura [2]) hat Seine [3]) Untersuchungen über die *Chromchloride* ausführlicher veröffentlicht. Einige Angaben über das *Chromchlorür* seien hier noch ergänzend nachgetragen. Eine Chromchlorürlösung, wie sie für viele Zwecke, besonders zur Absorption von Sauerstoff in Gasen verwendet werden kann, erhält man, wenn man in einem etwa drei Liter fassenden Kolben 300 bis 400 g Zinkgranalien und 50 g fein gepulvertes Kaliumdichromat mit 300 g rauchender, reiner Salzsäure sowie 200 g Wasser übergiefst. Schon nach einigen Augenblicken findet eine so heftige Reaction statt, dafs die Flüssigkeit ins Kochen geräth. Dieselbe färbt sich zunächst grün durch Bildung von Chromchlorid, nach einigen Minuten schön himmelblau. Die starke Wärmeentwickelung, welche die Reaction begleitet, ist eine Bedingung für den raschen Verlauf derselben. Kühlt man die Mischung ab, oder wendet man weniger fein gepulvertes Kaliumdichromat an, so kann die vollständige Umwandlung in das Chlorür mehrere Stunden in Anspruch nehmen. Um eine concentrirte und reine Lösung von Chromchlorür zu erhalten, fällt man die obige rohe, zinkhaltige Lösung mit einer gesättigten

---

[1]) Compt. rend. 104, 1372. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 10, 1 bis 68. — [3]) JB. f. 1885, 522; f. 1886, 423 u. ff.

Lösung von Natriumacetat und löst das am Boden sich abscheidende sowie nach dem Abgiefsen der überstehenden Flüssigkeit ein- oder zweimal mit Wasser gewaschene Chromoacetat in rauchender Salzsäure auf, wodurch man eine sehr concentrirte Chromchlorürlösung erhält, die nur noch mit Essigsäure verunreinigt ist. Um daraus das Chromchlorür im krystallisirten Zustande abzuscheiden, setzt man dieser Lösung das ein- bis anderthalbfache Volumen rauchender Salzsäure hinzu und kühlt auf 0° ab, wodurch eine reichliche Krystallisation des Chromchlorürs in voluminösen Blättchen sich abscheidet. Noch vortheilhafter leitet man Salzsäuregas ein, doch ist in diesem Falle darauf Rücksicht zu nehmen, dafs vorher alle Luft aus dem Entwickelungsapparate ausgetrieben worden ist. Man erhält derart einen sehr feinen, blauen, krystallinischen Niederschlag. Derselbe läfst sich in Folge seiner leichten Oxydirbarkeit nicht auf die gewöhnliche Weise von seiner Mutterlauge befreien und trocknen. Man erreicht jedoch diesen Zweck, wenn man das Chromchlorür in weiten Proberöhren bereitet, den Niederschlag mit einem abgeplatteten Glasstabe am Boden festdrückt, die überstehende Flüssigkeit abgiefst, nun auf jenen eine Thonschicht presst und dann die Röhre zuschmilzt oder auf andere Weise hermetisch verschliefst. Die Flüssigkeit wird derart vollständig von dem Thon aufgesogen, und nach 24 Stunden ist die Austrocknung eine vollständige. Um das Chromchlorür zu verwenden, sprengt man an der Trennungsstelle des Chlorürs und des Thons die Röhre ab, bringt die letztere in eine mit Kohlensäure gefüllte Flasche, löst durch einen leichten Druck den unteren, mit dem Chromchlorür gefüllten Theil der Röhre ab, und trennt auf diese Weise vollständig und ohne jegliche Oxydation die Thonschicht von dem Chlorür. Diese Methode des *Trocknens bei Abschlufs der Luft* läfst sich auch bei anderen veränderlichen Substanzen anwenden, vorausgesetzt, dafs die Krystalle nicht sehr voluminös sind. Das gefällte Chromchlorür bildet, wenn durch Fällung mit gasförmiger Salzsäure erhalten, ein hellblaues Krystallpulver, wenn durch rauchende Salzsäure bereitet, voluminöse Blättchen von etwas dunklerem Blau. Es hat die Zusammensetzung $CrCl_2 . 4 H_2O$. Durch-

vorsichtiges Erhitzen in einem Strome von reinem Stickstoff auf 250° läfst es sich in das weifse, wasserfreie Chromchlorür überführen, doch ist diese Operation eine sehr delicate und empfiehlt sich daher nicht für die Darstellung dieser Verbindung. Das wasserfreie Chlorür ist an trockener Luft beständig und nimmt nur eine schwach gelbe Färbung an. Unendlich mehr veränderlich ist dagegen das Hydrat, $CrCl_2 . 4 H_2O$, das augenblicklich Sauerstoff absorbirt und sich in ein grünschwarzes Oxychlorid, Cr_2Cl_4O, verwandelt. Diese Umwandlung ist von einer starken *Wärmeentwickelung* begleitet: $CrCl_2$ (gelöst) + O/2 gasförmig = $CrCl_2O/2$ (gelöst) ... + 50,4 cal. Die *Lösungswärme* des Chromchlorürs ist für

$CrCl_2$ fest + Aq = $CrCl_2$ (gelöst) . . . . + 18,6 cal.
$CrCl_2 . 4 H_2O$ (kryst.) + Aq = $CrCl_2$ (gelöst) . . . . . + 2,0 „

daraus ergiebt sich die Verbindungswärme des Chromchlorürs mit 4 Mol. Wasser:

$CrCl_2$ (wasserfrei) + $4 H_2O$ (flüssig) = $CrCl_2 . 4 H_2O$ (kryst.) . . . + 16,6 cal.
$CrCl_2$ „ + $4 H_2O$ (fest) = $CrCl_2 . 4 H_2O$ „ . . . + 10,8 „

Seine weiteren Beobachtungen über die Verbindung des Chromchlorürs mit Salzsäure, sowie über die isomeren Zustände des Chromchlorids und über die verschiedenen Modificationen des Chromhydroxyds sind schon in Seinen früheren (l. c.) Publicationen ausführlich enthalten.

J. M. van Bemmelen[1]) berichtete über die Explosion einer zugeschmolzenen Glasröhre, in welcher krystallisirtes *Chromosulfat*, $CrSO_4 . 7 H_2O$, aufbewahrt wurde. Die Krystalle waren wahrscheinlich nicht ganz trocken, und es fand daher Oxydation unter Freiwerden von Wasserstoff statt, dessen Druck die Explosion herbeiführte.

A. Berg[2]) hat die durch Einwirkung von Jodsäure auf eine Lösung eines Dichromats oder von Chromsäure auf diejenige eines Jodats entstehenden *Chromojodate* näher untersucht. Dieselben leiten sich von einer einbasischen Säure ab, die man als das gemischte *Anhydrid von Chrom- und Jodsäure*, $(OH)CrO_2 OJO_2$, betrachten kann. Sie bilden im Allgemeinen Krusten sehr kleiner Krystalle; selten werden sie in isolirten Krystallen

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 6, 202. — [2]) Compt. rend. 104, 1514.

erhalten. Durch Wasser erleiden sie eine Zersetzung, welche in der Spaltung in ein Jodat und freie Chromsäure besteht. Dieselbe ist jedoch begrenzt und kann durch die Anwesenheit von freier Chromsäure verhindert werden. Um sie krystallisiren zu können, muſs daher ihrer Lösung Chromsäure zugesetzt werden. Beim Erhitzen verlieren sie gegen 120 bis 140° Wasser und werden wasserfrei; höher erhitzt entwickeln sich Sauerstoff neben Joddämpfen und es hinterbleibt Dichromat. Ihre Lösungen reagiren sauer, auf Zusatz von Alkalien oder deren Carbonaten entsteht eine Mischung von Chromat und Jodat. An reducirende Körper geben sie leicht ihren Sauerstoff ab. Mit schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff bildet sich Jodwasserstoff, Chromisulfat und das Sulfat der Base des Salzes. Organische Substanzen wirken vorzugsweise auf die Chromsäure ein. Läſst man Alkohol oder Aetherdämpfe darauf einwirken, so erhält man ein grünes Pulver von jodsaurem Chromoxyd und in der Lösung bleibt ein Gemenge von neutralem Chromat mit Dichromat. Die freie *Chromojodsäure*, $CrO_2(OH)OJO_2$, erhält man durch Verdunstenlassen einer Lösung gleicher Moleküle Chromsäure und Jodsäure in wenig Wasser über Schwefelsäure als rubinrothe, zerflieſsliche Krystallmasse; die Krystalle sind wahrscheinlich rhombisch. *Kaliumchromojodat*, $CrJO_6K$, bildet halbkugelförmige, lebhaft rothe Krystallkrusten, aus viel überschüssige Chromsäure enthaltender Lösung orangerothe, borsäureähnliche Blättchen vom spec. Gewicht 3,66. *Ammoniumchromojodat*, $CrJO_6NH_4$, bildet eine rothe, krystallinische, in Wasser ziemlich leicht lösliche Masse, deren Krystalle dem rhombischen System angehören. Spec. Gewicht 3,50. Es scheint auch noch ein zweites wasserhaltiges Salz, $CrJO_6NH_4 . H_2O$, zu existiren. *Natriumchromojodat*, $CrJO_6Na . H_2O$, bildet sehr leicht lösliche, rothe Krystallkrusten vom spec. Gewicht 3,21; *Lithiumchromojodat*, $CrJO_6Li . H_2O$, rothe Krystallkrusten.

Nach G. Bender[1]) entsteht bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine ammoniakalische Kaliumdichromatlösung kein *Chromheptasulfid*, Cr_2S_7, wie Phipson[2]) angenommen hatte. Die

---

[1]) Ber. 1887, 726. — [2]) JB. f. 1861, 254.

graugrün bis chokoladebraun gefärbten Niederschläge erwiesen sich nach dem Waschen mit Wasser und absolutem Alkohol stark ammoniakhaltig (9 bis 18 Proc.); Chrom fand sich zwischen 27 bis 33 Proc., Schwefel 29 bis 33 Proc., während für das Heptasulfid sich 67,58 Proc. berechnet. Es liegen hier ohne Zweifel Gemenge von verschiedenen Sulfochromaten mit Chromhydroxyd vor, da neben dem Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel auch noch eine theilweise Reduction der Chromsäure sich vollzieht. Ersetzt man das Ammoniak durch fixe Alkalien, so ist die Reduction der Chromsäure eine vollständige.

C. Gonzalez[1]) hat zur weiteren Bestätigung der Vermuthung von Knorre[2]), dafs zwei Modificationen der *Parawolframate* existiren, von welchen die einen nach der Formel $3 R_2O . 7 WO_3$, die anderen nach $5 R_2O . 12 WO_3$ zusammengesetzt sind[3]), eine Reihe von Parawolframaten dargestellt und untersucht. Als Ausgangsproduct diente stets Natriumparawolframat, welches dadurch erhalten wurde, dafs Er zur concentrirten, siedenden Lösung des käuflichen Natriumwolframats allmählich unter Umrühren Salzsäure setzte, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirte. *Kupferparawolframat*, $5 CuO . 12 WO_3 . 33 H_2O$ oder $3 CuO . 7 WO_3 . 19 H_2O$, ist bläulichgrün, mikrokrystallinisch, bei Rothgluth nicht schmelzbar und nach dem Glühen citronengelb gefärbt. *Manganparawolframat*, $3 MnO . 7 WO_3 . 20 H_2O$ oder $5 MnO . 12 WO_3 . 34 H_2O$, ist ein weifses, amorphes, unschmelzbares Pulver, nach dem Glühen gelbgrün; *Kobaltparawolframat*, $3 CoO . 7 WO_3 . 25 H_2O$, hellrosa, mikrokrystallinisch, unschmelzbar in der Rothgluth und beim Erkalten eine bläuliche Farbe annehmend; *Cadmiumparawolframat*, $3 CdO . 7 WO_3 . 16 H_2O$, ein weifser, krystallinischer, unschmelzbarer Niederschlag, nach dem Glühen orangegelb; *Silberparawolframat*, $5 Ag_2O . 12 WO_3 . 8 H_2O$, ein weifsgelblich krystallinisches Pulver, das bei Rothgluth schmilzt und beim Erkalten eine weifse, in Blättern krystallisirende, metallglänzende Masse bildet; *Zinkparawolframat*, $5 ZnO . 12 WO_3 . 37 H_2O$, zeigt weifse Nadeln, unschmelzbar und gelb werdend. —

[1]) J. pr. Chem. [2] 36, 44 bis 56. — [2]) JB. f. 1886, 430. — [3]) Vgl. Lefort, JB. f. 1876, 271.

Doppelsalze liefsen sich dadurch erhalten, dafs zur siedenden Lösung des Natriumparawolframats so viel von der Metallsalzlösung gegeben wurde, bis eine schwache Trübung entstand, dann schnell filtrirt und das sich beim Erkalten ausscheidende Salz mit kaltem Wasser ausgewaschen. *Kupfernatriumparawolframat*, $1\,CuO\,.\,4\,Na_2O\,.\,12\,WO_3\,.\,32\,H_2O$, schöne, feine, hellblaue Nadeln, schmilzt schon bei Rothgluth und bildet nach dem Erkalten eine schwarze, glänzende Masse. *Bleinatriumparawolframat*, $1\,PbO\,.\,4\,Na_2O\,.\,12\,WO_3\,.\,28\,H_2O$, zeigt weifse, feine Nadeln, beim Glühen schmelzend und zu einer weifsen, metallglänzenden Masse erstarrend. *Kobaltnatriumparawolframat*, $2\,CoO\,.\,3\,Na_2O\,.\,12\,WO_3\,.\,30\,H_2O$, rosafarben, krystallinisch, wird beim Erhitzen bläulichgrün, schmilzt bei Rothgluth und erstarrt zu einer schwarzen, metallglänzenden Masse. *Calciumnatriumparawolframat*, $2\,CaO\,.\,3\,Na_2O\,.\,12\,WO_3\,.\,34\,H_2O$, ist weifs, schmelzbar und bildet beim Erkalten der Schmelze eine schwarze Masse. *Strontiumnatriumparawolframat*, $1\,Na_2O\,.\,4\,SrO\,.\,12\,WO_3\,.\,29\,H_2O$, zeigt weifse, kleine Schuppen, schmilzt bei Rothgluth und wird durch längeres Glühen gelb. Für das *Nickel-*, *Thallium-* und *Eisenoxydulsalz* konnte keine bestimmte Formel aufgestellt werden.

Fr. Kehrmann [1]) theilte Untersuchungen über *neue* [2]) *Phosphorwolframsäuren* mit. Versetzt man eine kalte, wässerige Lösung von 1 Mol. Dinatriumwolframat mit wenigstens 4 Mol. wässeriger Phosphorsäure, so erhält man eine klare, farblose Flüssigkeit. Wird dieselbe zum Kochen erhitzt, so färbt sie sich bald gelb, und dampft man nach zweistündigem Kochen ein, bis eine Krystallhaut erscheint, so scheidet sich aus der erkalteten Lösung ein grünlich gefärbtes Natriumsalz in blätterigen Krystallen ab, das aus einem Gemenge von mindestens drei verschiedenen Phosphorwolframsäuren besteht, die man vermittelst ihrer Kaliumsalze leicht und sicher dadurch trennt, dafs man die Lösung der Natriumsalze mit gepulvertem Chlorkalium sättigt und dieses Verfahren mit dem quantitativ ausfallenden Gemenge der Kaliumsalze mehrmals wiederholt, um das anhängende Phosphat voll-

---

[1]) Ber. 1887, 1805. — [2]) Vgl. Scheibler, Ber. 1872, 801; Gibbs, JB. f. 1880, 351; f. 1881, 281; f. 1882, 324; f. 1883, 382; f. 1885, 527; f. 1886, 454.

ständig zu entfernen. Die abgepreſste Salzmasse, in der gerade hinreichenden Menge kochenden Wassers gelöst und mit ebensoviel heiſsem Wasser vermischt, scheidet beim Erkalten zuerst ein nur in kleiner Menge sich bildendes Salz C. ab. Die davon getrennte Mutterlauge säuert man mit etwas Salpetersäure an, fügt einige Tropfen Brom hinzu, wodurch die grünliche Farbe in rein Gelb überschlägt, fällt aufs Neue mit Chlorkalium und krystallisirt aus der hinreichenden Menge kochenden Wassers um. Beim Erkalten scheiden sich zunächst kurzprismatische, wahrscheinlich asymmetrische, rein citronengelbe Krystalle des Salzes A. aus, hierauf eine eigenthümliche Doppelverbindung desselben mit einem zweiten Salze B. in groſsen, hell gefärbten Prismen von hexagonalem Habitus, anscheinend Combination aus Grundpyramide und Grundprisma. Ueberläſst man nun die Lösung sich selbst, so verschwinden letztere allmählich wieder, indem die Krystalle von A. wachsen, während B. bis zuletzt in Lösung bleibt und schlieſslich aus der von A. abgegossenen Mutterlauge in kaum gelb gefärbten Krystallen vom Aussehen monokliner Octaëder krystallisirt. Zu wesentlich gleichem Resultat mit etwas besserer Ausbeute an A. gelangt man bei Anwendung stark überschüssiger Phosphorsäure; dagegen entsteht B. allein, wenn man weniger als 4 Mol. Phosphorsäure einwirken läſst. A. kann man leicht aus B. darstellen, wenn man seine kochende Lösung vorsichtig bis zum beginnenden Verschwinden der gelben Farbe mit Kaliumcarbonat versetzt, nun mit Salpetersäure stark ansäuert und das Filtrat mit Chlorkalium fällt. Die diesem Salz zu Grunde liegende Säure nennt Er *α-Phosphorluteowolframsäure*, $H_5PW_8O_{29}.xH_2O$. Die freie Säure erhält man durch Zersetzen des Silbersalzes in der Kälte mit der gerade hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure. Die farblose, stark sauer reagirende Lösung verliert schon beim Verdunsten, schneller beim Eindampfen in der Wärme 1 Mol. Wasser; ihre Lösung färbt sich gelb und erstarrt nach hinreichender Concentration zu einer gelben Krystallmasse einer Anhydrosäure, die im Gegensatz zu ihrer Stammsubstanz nur noch dreibasisch ist. *α-Anhydrophosphorluteowolframsäure*, $H_3PW_8O_{28}.16H_2O$. Diese Säure liegt dem gelben Kaliumsalz

zu Grunde, und kann aus diesem mittelst Kieselflufssäure, aus ihrem Silbersalz mit Chlorwasserstoffsäure, aus der hydratischen Säure durch Eindampfen und endlich aus ihrem Ammoniumsalz durch Einkochen mit Königswasser erhalten werden. Sie krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in prachtvollen, grofsen, an trockener Luft beständigen, hell citronengelben, sechsseitigen, anscheinend hexagonalen oder orthorhombischen Tafeln, die schon bei Handwärme schmelzen und sich in weniger als $^1/_8$ ihres Gewichts Wasser auflösen. Durch Sättigen ihrer Lösung mit den Carbonaten oder Hydroxyden der Metalle entstehen ihre mit Ausnahme des Quecksilberoxydulsalzes leicht löslichen und bei Farblosigkeit der Basis gelb gefärbten, dreibasischen Salze, $M_3PW_8O_{28}$. — Das *Kaliumsalz*, $K_3PW_8O_{28}.20$ (oder 21) H_2O, krystallisirt in grofsen, prachtvoll ausgebildeten, wahrscheinlich triklinen, kurz prismatischen Formen, wie das isomorphe Ammoniumsalz. Das *Baryumsalz*, $Ba_3(PW_8O_{28})_2 . xH_2O$, erscheint in ziemlich schwer löslichen, zu Gruppen vereinigten oder kugelige Aggregate bildenden, luftbeständigen Täfelchen; das *Baryum-Ammoniumsalz*, $BaNH_4PW_8O_{28} . xH_2O$, krystallisirt aus der concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes in ähnlichen Formen. Das *Ammoniumsalz*, $(NH_4)_3PW_8O_{28} . 20H_2O$ (?), kann leicht aus dem Kalium- oder Natriumsalz durch wiederholtes Fällen mit Salmiak erhalten werden, in gut ausgebildeten, mefsbaren wahrscheinlich asymmetrischen Prismen. Das *Silbersalz*, $Ag_3PW_8O_{28} . 20H_2O$, bildet citronengelbe, kleine, anscheinend mit dem Kaliumsalz isomorphe Prismen. Von Salzen der *Hydrosäure* erhält man das Kaliumsalz, wenn man die Lösung des gelben Salzes mit einer ziemlich verdünnten Lösung von Monokaliumcarbonat versetzt, wodurch dieselbe farblos wird. Da durch den Ueberschufs des Kaliumcarbonats eine Spaltung des Moleküls eintritt, so unterbricht man den Zusatz vor der vollkommenen Entfärbung. Aus der erkalteten Lösung erhält man eine reichliche Menge rein weifser, kleiner Krystalle, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und sich aus kochendem leicht umkrystallisiren lassen. Das *Silbersalz*, $Ag_5PW_8O_{29} . xH_2O$, fällt als feinpulveriger, gelblichweifser Niederschlag durch Zufügen einer

Lösung des Kaliumsalzes zu überschüssigem Silbernitrat aus. Das *neutrale Ammoniumsalz*, $(NH_4)_5PW_8O_{29} . xH_2O$, bildet schwer lösliche, glänzende, farblose Täfelchen. Das *neutrale Bleisalz* ist ein unlöslicher, gelblichweifser Niederschlag, der, mit Kaliumsulfat gekocht, nur einen Theil des Blei's als Sulfat abscheidet, indem ein schwer lösliches *Kaliumbleisalz* in hübschen Tafeln aus der Lösung krystallisirt. Interessant ist das Verhalten der Alkalisalze gegen verdünnte, kalte Säuren. Dieselben lösen sich darin fast farblos auf, und Chlorkalium fällt ein saures Salz als Krystallpulver, das beim Versuch, es umzukrystallisiren, in gleiche Moleküle des neutralen Salzes, des hydratischen und des gelben Salzes der Anhydrosäure, sich zerlegt. — Die Constitution dieser *Phosphorwolframsäuren* und anderer complexer Metallsäuren leitet Er [1]) von der Orthophosphorsäure derart ab, dafs Er annimmt, die drei Hydroxylwasserstoffe werden durch die einwerthigen Reste der Wolframsäure, $-WO_2OH$, oder Polywolframsäuren, $-WO_2-O-WO_2-OH$, beziehungsweise $-WO_2-O-WO_2-O-WO_2-O-WO_2OH$ etc., vertreten. So betrachtet Er z. B. die gewöhnliche gelbe *Phosphormolybdänsäure* als $OP(OMoO_2-O-MoO_2-O-MoO_2-O-MoO_2-OH)_3 = PMo_{12}O_{40}H_3$, welche Formel nach den neueren Untersuchungen die wahrscheinlichste ist. Ferner ist es Ihm gelungen, die einfachste *Phosphorwolframsäure*, $H_3PO_4 . 3WO_3 = OP(OWO_2OH)_3$, darzustellen. Es scheint nun unter gewissen Bedingungen möglich zu sein, dafs auch das letzte Sauerstoffatom der Orthophosphorsäure durch Wolframsäure ersetzt werden kann. Die oben beschriebene farblose α-Hydrophosphorluteowolframsäure betrachtet Er als eine solche Verbindung, in welcher die drei Hydroxylwasserstoffe durch drei Diwolframsäurereste, das anhydrische Sauerstoffatom durch zwei Monowolframsäurereste ersetzt sind. Die Formel dieser Säure wäre somit $(HOWO_2O)_2P(O-WO_2-O-WO_2-OH)_3$, und die der Anhydrosäure $O(WO_2O)_2P(O-WO_2-O-WO_2-OH)_3$. Diese Formeln stimmen mit den Eigenschaften dieser Säuren, mit der Fähigkeit der Hydrosäure, in die Anhydrosäure überzugehen, mit der gelben

---

[1]) Ber. 1887, 1811.

Farbe der letzteren (Wolframsäureanhydrid ist gelb) etc. ganz gut überein. — Zur *Trennung und Bestimmung der Phosphorsäure und Wolframsäure* bediente Er sich folgender einfacher Methode. Alle Orthophosphorwolframsäuren werden durch etwa $^1/_2$ stündiges Kochen mit der hinreichenden Menge Aetznatron zerlegt in zweibasisches Wolframat und dreibasisches Phosphat. Versetzt man nun diese Lösung nach dem vollständigen Erkalten mit so viel Chlorammonium, als nöthig ist, um alles Alkali an Chlor zu binden, so läfst sich die Phosphorsäure vollkommen frei von Wolframsäure durch Magnesiamixtur ausfällen, während aus dem ammoniakalischen Filtrat nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade durch viermaliges Eindampfen mit concentrirter Salzsäure die Wolframsäure abgeschieden wird.

E. Drechsel[1]) empfahl zur Darstellung *complexer anorganischer Säuren* das schon von Marignac[2]) beobachtete Verhalten derselben, mit Aether zu zerfliefsen und ölige schwere Lösungen zu geben, welche sich nicht in allen Verhältnissen mit Aether mischen lassen. Nach Marignac zerfliefsen 100 Thle. der krystallisirten *Kieselwolframsäure* mit 13 Thln. Aether; zu der Mischung können noch 20 bis 25 Thle. Aether hinzugesetzt werden, erst eine gröfsere Menge schwimmt oben auf. Diese starke Verwandtschaft zum Aether zeigt die Kieselwolframsäure auch noch in wässeriger Lösung. Versetzt man eine concentrirte Lösung derselben mit Aether, so wird dieser unter Erwärmung aufgelöst, bis sich das Volumen der Flüssigkeit verdoppelt hat; mehr Aether schwimmt dann oben auf. Erwärmt man eine solche in der Kälte hergestellte Lösung mit der Hand, so trübt sich dieselbe durch Ausscheidung einer leichteren Flüssigkeit, welche sich zwischen den beiden schon vorhandenen Schichten ansammelt. Setzt man concentrirte Salzsäure hinzu, so mischt sich dieselbe nicht mit der ätherisch-wässerigen Kieselwolframsäurelösung, sondern schwimmt auf derselben oben auf. Nimmt man eine nicht gesättigte, wässerige Lösung, so erhält man beim Schütteln mit Aether auch zwei Schichten, von denen die untere gröfser

[1]) Ber. 1887, 1452. — [2]) JB. f. 1864, 223.

ist als die angewandte wässerige Lösung; fügt man nun concentrirte Salzsäure hinzu, so wird die untere Schicht sofort getrübt, und nach dem Durchschütteln sondert sich in der Ruhe das Ganze in drei Schichten: eine untere schwere, ölige, ätherisch-wässerige Lösung von Kieselwolframsäure, eine mittlere, hauptsächlich aus verdünnter Salzsäure bestehende und eine obere ätherische Schicht. Unter Berücksichtigung dieses Verhaltens läfst sich die Kieselwolframsäure leicht in gröfster Menge rein darstellen, ohne dafs man nöthig hätte, den von Marignac[1]) angegebenen Umweg, Fällung mit Mercuronitrat und Zersetzung des Niederschlages mit Salzsäure, einzuschlagen. Man braucht nur reines, käufliches, wolframsaures Natron in wenig kochendem Wasser zu lösen, mit Salpetersäure fast zu neutralisiren und erkalten zu lassen. Die mit kaltem Wasser abgespülten Krystalle werden in Wasser gelöst, mit Kieselgallerte gekocht, bis die Lösung beim Eintropfen in Salzsäure keinen Niederschlag mehr hervorbringt; dann wird filtrirt, die Lösung eingedampft und nach dem Erkalten mit einem grofsen Ueberschufs einer kalten Mischung gleicher Volumina Schwefelsäure und Wasser versetzt. Fügt man nun unter Umschütteln Aether in kleinen Portionen hinzu, so löst sich derselbe zunächst auf, bald aber wird die Flüssigkeit milchig und scheidet sich in drei Schichten, eine untere ölige, fast die Gesammtmenge der Kieselwolframsäure enthaltende, eine mittlere wässerige Lösung von Schwefelsäure und saurem schwefelsaurem Natron, und eine obere von wässerigem Aether. Nach vollendeter Klärung wird die untere ätherische Schicht abgezogen, auf dem Wasserbade von Aether befreit und erkalten lassen, wobei die Säure in prachtvollen Krystallen anschiefst. Diese Eigenschaft, mit wenig Aether eine schwere, ölige, mit mehr Aether bezw. Wasser nicht in allen Verhältnissen mischbare Lösung zu geben, kommt aufser der Kieselwolframsäure auch der *Phosphorwolframsäure*, der *Phosphormolybdänsäure*, der *Arsenmolybdänsäure* und nach Parmentier[2]) auch der *Kieselmolybdänsäure* zu. Bei der Phosphorwolfram-

[1]) JB. f. 1864, 222. — [2]) Dieser JB. S. 162 (Silicomolybdänsäure).

säure ist das Verhalten etwas anders als bei der Kieselwolframsäure; während man bei dieser eine ganz geringe, mittlere, wässerige Schicht bekommt, giebt die Phosphorwolframsäure eine ganz beträchtliche mittlere Schicht, welche, von den beiden anderen gesondert und mit frischem Aether geschüttelt, keine Ausscheidung mehr liefert; eine solche entsteht erst auf Zusatz von concentrirter Salzsäure, und zwar in ansehnlicher Menge. Doch ist auch jetzt die Fällung nicht vollständig. Will man *Phosphorwolframsäure* darstellen, so mufs man möglichst reines, saures; phosphorsaures Natron verwenden, da sonst die ätherische Lösung sich nicht klar abscheidet. Zweckmäfsig löst man 500 g dieses Salzes und 250 g krystallisirtes, phosphorsaures Natron in einer Schale in 500 ccm Wasser, dampft bis zur Krystallhaut ein, setzt danach unter gutem Umrühren und anfangs in kleinen Mengen 700 bis 800 ccm concentrirter Salzsäure (1,14 spec. Gewicht) zu der kochenden Lösung und dampft wieder bis zur Krystallhaut ein, worauf man erkalten läfst. Nun bringt man die Flüssigkeit mitsammt den ausgeschiedenen Krystallen in einen grofsen Scheidetrichter und setzt unter kräftigem Umschütteln alkoholfreien Aether zu, bis letzterer eine Schicht über der sauren Flüssigkeit bildet, läfst stehen, bis die unterste, etwas gelblich gefärbte Aetherlösung sich völlig geklärt hat, zieht dieselbe in eine Schale ab, verjagt nach Zusatz von etwa dem gleichen Volumen Wasser den Aether auf dem Wasserbade, dampft unter Zusatz von etwas Chlorwasser zur Trockne ab und krystallisirt aus wenig heifsem Wasser. In ähnlicher Weise läfst sich auch die *Phosphormolybdänsäure* darstellen.

W. Muthmann[1]) hat auf Veranlassung von Cl. Zimmermann die *niederen Oxyde des Molybdäns* untersucht und dadurch eine vollständige Analogie zwischen Molybdän und Uran hergestellt. Durch Behandeln der Molybdänsäure mit reducirenden Mitteln bei hoher Temperatur erhält man drei verschiedene Producte von constanter Zusammensetzung je nach den Versuchsbedingungen und den angewandten Reductionsmitteln.

---

[1]) Ann. Chem. 238, 108 bis 137; Monit. scientif. [4] 1, 1104.

1) *Molybdändioxyd*, wenn sauren Alkalimolybdaten Sauerstoff entzogen wird; 2) *ein intermediäres*, zwischen der Säure und dem Dioxyd liegendes *Oxyd*, Mo_5O_{12}, wenn man dafür sorgt, dafs während der Reduction überschüssige Molybdänsäure in freiem Zustande vorhanden war; 3) *metallisches Molybdän*, durch länger andauernde Einwirkung reducirender Gase auf Molybdänsäure bei sehr hoher Temperatur. — *Molybdändioxyd*, MoO_2. Zur Darstellung erhitzt man nach Svanberg und Struve[1] Kalium- oder Natriummolybdat im Wasserstoffstrome zum Rothglühen, oder man schmilzt bequemer nach Ullik[2] Natriummolybdat mit $^1/_3$ metallischem Zink zusammen und entfernt durch abwechselndes Behandeln mit Kalilauge und Salzsäure das Zink wie das Natriummolybdat aus der Schmelze. Der Rückstand besteht aus glänzenden, dunkelviolett gefärbten Prismen, welche besonders unter dem Mikroskop einen hellvioletten Reflex zeigen; das denselben beigemengte grauschwarze, nicht krystallisirte Pulver besteht nicht aus Blei, wie Ullik[2] annahm, sondern aus einer *Verbindung des Molybdänoxyds mit Zinkoxyd.* Auch Cadmium und Magnesium kann man zur Reduction des Natriummolybdats verwenden. Da jedoch die Magnesia in noch höherem Grade als das Zinkoxyd die Fähigkeit besitzt, sich mit Molybdändioxyd zu verbinden, so ist auch auf diese Weise kein reines Product zu erhalten. Am besten ist es, Ammoniak als reducirendes Mittel zu verwenden. Man schmilzt 8 g entwässertes Ammoniummolybdat, 7 g Molybdänsäure, 14 g calcinirtes Kaliumcarbonat und 7 g Borsäure in einem geräumigen bedeckten Platintiegel und erhält mehrere Stunden im Flufs. Der nach dem Erkalten sich leicht vom Tiegel loslösende Kuchen ist ganz mit schönen Molybdändioxydkrystallen durchsetzt, die sich durch einfaches Auskochen der Schmelze mit Wasser leicht in reinem Zustande gewinnen lassen. Diese Krystalle sind zuerst von Mauro und Panebianco[3] auf diese Weise erhalten und beschrieben worden. Die Angabe, dafs man sie erhält, wenn man einfach Molybdänsäure, Natriumcarbonat und Borsäure zusammenschmilzt, ist

[1]) JB. f. 1847 und 1848, 410. — [2]) JB. f. 1867, 237. — [3]) JB. f. 1881, 280.

jedoch nicht richtig; ihre Bildung ist nur möglich, wenn man die käufliche, oft bis zu 5 Proc. Ammoniak enthaltende Molybdänsäure benutzt. — *Molybdänsaures Molybdändioxyd*, Mo_5O_{12}. Wenn man statt Natriumtrimolybdat überschüssige freie Molybdänsäure nach einer der obigen Methoden reducirt, so verbindet sich die Molybdänsäure mit dem Dioxyd und man erhält dieses intermediäre Oxyd. Die beste Methode ist die ursprünglich von Berlin[1]) angegebene. Man erhitzt 1 Thl. Ammonmolybdat mit 2 Thln. Molybdänsäure im bedeckten Platintiegel und zieht den Inhalt mit verdünntem Ammoniak aus. Es resultirt ein violettes glänzendes Pulver, das mit schweren, fast kupferfarbigen Krystallblättchen untermischt ist. Den von Uhrlaub[2]) darin nachgewiesenen Stickstoffgehalt beseitigt man dadurch, dafs man das Product wiederholt mit concentrirter Salzsäure auskocht, bis sich dieselbe nicht mehr gelb färbt. Der Körper wird beim Kochen mit Alkalien, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich beim Erwärmen zu einer schön grünen Flüssigkeit, die sich jedoch unter Entwickelung von schwefliger Säure oxydirt, zuerst blau und dann farblos wird. Salpetersäure oxydirt ihn rasch zu Molybdänsäure, die sich abscheidet; ebenso Königswasser und Chlorwasser unter gleichzeitiger Lösung. Beim Eintragen in schmelzendes Kalihydrat entsteht Kaliummolybdat unter Wasserstoffentwickelung. Die Angabe von Buff[3]), dafs dieses Oxyd auch durch Elektrolyse geschmolzener Molybdänsäure erhalten werde, konnte Er nicht bestätigen. Wahrscheinlich war die angewandte Molybdänsäure nicht vollständig frei von Ammoniak, welches beim Schmelzen die Reduction zu Mo_5O_{12} bewirkte. Durch längeres Glühen von Molybdänsäure im Wasserstoff- oder Ammoniakstrome wird dieselbe bekanntlich zu Metall reducirt. Im letzteren Falle entstehen vorher stickstoffhaltige Körper, die von Uhrlaub[2]) und Tuttle[4]) untersucht worden sind. Eine gleiche Wirkung übt auch nach Seinen Versuchen das Kohlenoxyd aus. Zuerst

---

[1]) JB. f. 1850, 308. — [2]) JB. f. 1857, 195. — [3]) JB. f. 1859, 37. — [4]) JB. f. 1857, 194.

entstehen violett gefärbte Körper, wahrscheinlich zuerst Mo_5O_{12}, dann MoO_2 und bei längerer Einwirkung findet Reduction zu Metall statt. Bezüglich der in Wasser löslichen intermediären Oxyde hat Er das blaue und das olivengrüne Oxyd näher untersucht. Das *blaue Oxyd*, dem die Formel Mo_3O_8 zukommt [1]), bildet sich fast immer, wenn in Lösung befindliche *Molybdänsäure* mit reducirenden Agentien behandelt wird. So entsteht es beim Kochen derselben mit Traubenzucker, bei der Einwirkung von Zinnchlorür, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff u. s. w. Bei längerer Einwirkung oder beim Erwärmen findet gewöhnlich weitere Reduction statt, wodurch grüne und braune Lösungen resultiren. Bei der Oxydation niederer Molybdänoxyde ist das blaue Oxyd immer das letzte Product vor der Molybdänsäure. Es ist somit das säurereichste von den molybdänsauren Molybdänoxyden. Eine Lösung des blauen Oxyds erhält man am leichtesten durch Auflösen von Molybdän in einer Lösung von Molybdänsäure, wozu man besser, da Schwefelsäure nicht schadet, die von Schultz-Sellack [2]) entdeckte *Molybdänschwefelsäure*, $MoO_3.SO_3$, verwendet. Durch Titriren der blauen Lösung mit Kaliumpermanganat wurde die Zusammensetzung Mo_3O_8 festgestellt. Beim Schütteln dieses Oxyds mit lufthaltigem Wasser findet eine Oxydation statt; Alkalien bilden daraus das entsprechende Molybdat, indem sich Dioxydhydrat abscheidet. Mit Säuren scheint es Verbindungen einzugehen; verdampft man die schwefelsäurehaltige Lösung zur Trockne, so löst sich der Rückstand vollständig in Alkohol auf, was das reine blaue Oxyd nicht thut. Aus dieser Lösung fällt ein Gemisch von 10 Thln. Aether mit 1 Thl. Amylalkohol einen sehr voluminösen flockigen Niederschlag, der sich mit Aether auswaschen und im Exsiccator zu einer spröden, extractähnlichen Masse eintrocknen lässt. Beim Erhitzen verwandelt sich dieselbe unter lebhafter Entwicklung von Schwefeldioxyd in Molybdänsäure. Dieses blaue Oxyd kommt wahrscheinlich auch in der Natur vor, und dürfte einem von Höfer [3]) als

---

[1]) Vgl. Gmelin, Handb. 2, II, 164. — [2]) JB. f. 1871, 333. — [3]) JB. f. 1871, 1167.

Ilsemannit beschriebenen Zersetzungsproduct des Wulfenits die Formel Mo_3O_8 zukommen. Bezüglich des *olivengrünen Oxyds* konnte kein Product von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Erwärmt man metallisches Molybdän mit einem Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure, so tritt bei circa 160° eine schwache Entwickelung von Schwefeldioxyd ein. Es entsteht eine grasgrün gefärbte Lösung, die bei stärkerer Concentration einen Stich ins Bräunliche zeigt und eine schön olivengrüne Farbe annimmt. Diese bleibt, so lange noch Molybdän vorhanden ist und die Temperatur nicht zu hoch gesteigert wird. Ist alles Metall gelöst, oder erhitzt man bis nahe zum Siedepunkt der Schwefelsäure, so wird die Lösung vorübergehend blau und dann farblos, indem sich Molybdänsäure bildet. Erhitzt man eine Messerspitze *Molybdän* mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so findet eine lebhafte Reaction statt. Unter Entwickelung von Schwefeldioxyd entsteht das blaue Oxyd, das sich jedoch sehr bald in Molybdänsäure verwandelt. Die grüne Lösung schien das Molybdän als Dioxyd zu enthalten. Beim Verdünnen mit Wasser färbt sie sich blau; Alkalien fällen daraus rostbraunes Molybdändioxydhydrat. Die Analysen zeigten jedoch, dafs niemals Dioxyd, sondern immer eine weit sauerstoffreichere Verbindung sich in Lösung befindet. Das Mittel derselben stimmte gut auf Mo_5O_{12}. Das auf trockenem Wege erhaltene *Oxyd* Mo_5O_{12} löst sich ebenfalls mit grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure und die Lösung zeigt dieselben Eigenschaften, wie die mit Molybdänmetall erhaltene. — Von den *Verbindungen des Molybdändioxyds mit Basen* beschrieb Er die mit *Zinkoxyd* und *Magnesia* etwas genauer. Zur Darstellung der ersteren werden circa 10 g Natriumtrimolybdat in einem Porcellantiegel zum Schmelzen gebracht, hierauf 3 g Zink in kleinen Stücken eingetragen, dann die Schmelze mit einer Schicht Zinkoxyd bedeckt und noch ungefähr eine Stunde lang bei bedecktem Tiegel mit dem gewöhnlichen Brenner erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen und der Kuchen, den man nicht zerreiben darf, durch längeres abwechselndes Kochen mit concentrirter Salzsäure sowie Kalilauge von Zink- und Natrium-

molybdat befreit. Aus dem resultirenden Gemisch von Molybdändioxydkryställchen und einer sehr feinpulverigen Substanz läfst sich von letzterer ein Theil durch einmaliges Abschlämmen in völlig reinem Zustande erhalten, u. z. als dunkelgraues Pulver mit deutlichem Strich ins Grüne. Zusammensetzung: $Zn_2 Mo_3 O_8 = 2 ZnO . 3 MoO_2$. Auch mit dem *Magnesiumoxyd* geht das Molybdändioxyd eine Verbindung ein, die mit dem beschriebenen Zinksalz analog zusammengesetzt ist. Trägt man Magnesium in kleinen Stücken in geschmolzenes Natriumtrimolybdat ein, so überzieht es sich zunächst oberflächlich mit Molybdändioxyd, ohne dafs eine weitere Einwirkung stattfindet. Erhitzt man jedoch bis zur Rothgluth, so tritt plötzlich eine äufserst heftige Reaction ein. Der Inhalt wird gewöhnlich unter lebhaftem Funkensprühen herausgeschleudert und verwandelt sich in eine graue poröse Masse, in der sich Molybdändioxydkryställchen erkennen lassen. Dieses Product wird zerrieben, mit dem gleichen Gewicht Natriumtrimolybdat und etwas Magnesiumoxyd vermischt und noch eine Stunde über dem Gasgebläse erhitzt. Nach dem Ausziehen der Schmelze mit Kalilauge und Salzsäure resultirt ein graues Pulver, das indefs nie thonerdefrei erhalten werden kann. Die Zusammensetzung entspricht jedoch nahezu der Formel $Mg_2 Mo_3 O_8 = 2 MgO . 3 MoO_2$.

A. Gorgeu[1]) hat durch Zersetzung verschiedener Zinksalze bei hoher Temperatur *Zinkoxyd im krystallisirten Zustande*[2]) dargestellt. Erhitzt man Zinkvitriol, so verliert er zunächst sein Krystallwasser und bis zur beginnenden Rothgluth findet keine weitere Zersetzung statt. Erst bei lebhafter Rothgluth tritt die Zersetzung ein und man erhält einen Rückstand, der theilweise aus krystallisirtem Zinkoxyd besteht. Mischt man das Zinksulfat mit Kalium- oder Natriumsulfat, so wird dadurch die Zersetzung erschwert. Um ein gut krystallisirtes Oxyd zu erhalten, wendet man eine Mischung von 1 Aequivalent Zinksulfat mit $^1/_2$ bis 1 Aequivalent Kalium- oder Natriumsulfat an und erhitzt dieselbe in einem Platintiegel derart, dafs langsam schweflige Säure

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 47, 146. — [2]) Vgl. Daubrée, JB. f. 1854, 9; Regnault, Ann. chim. phys. [2] 62, 350; Deville, Ann. chim. phys. [3] 43, 477; Brügelmann, JB. f. 1880, 235.

entweicht. Ist genügend Zinksulfat zersetzt, so läfst man erkalten, zieht mit kochendem Wasser aus und trennt die schweren Zinkoxydkryställchen durch Decantiren von einer weifsen, noch basisches Sulfat enthaltenden Masse. Die erhaltenen Krystalle sind wasserfrei, von grüngelber oder grünlicher Farbe und perlmutterglänzend. Zur Rothgluth erhitzt, nehmen sie eine schöne gelbe Farbe an, die jedoch beim Erkalten wieder der ursprünglichen Platz macht. Es sind hexagonale Tafeln ohne Modificationen, stark doppelbrechend. Ihre Härte und Dichte, sowie auch ihr Verhalten gegen Reagentien stimmt vollkommen mit dem des *Zinkits* überein. Beim Calciniren des Zinknitrats erhält man gleichfalls, wenn man langsam verfährt und noch vor vollständiger Zersetzung des Nitrats die Operation unterbricht, krystallisirtes Zinkoxyd in der Form hexagonaler Doppelpyramiden. Auch das Zinkfluorid kann zur Darstellung hübscher Zinkoxydkrystalle dienen. Erhitzt man 5 Thle. *Zinkfluorid* mit 6 Thln. Fluorkalium eine Stunde bei Rothgluth derart, dafs die Feuchtigkeit der Luft einwirken kann, so erhält man nach dem Behandeln der erkalteten Schmelze mit kochendem Wasser sehr gut ausgebildete Krystalle in der Form sechsseitiger Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. Es ist bemerkenswerth, dafs je nach der Darstellung das krystallisirte Zinkoxyd in einer besonderen Form erhalten wird. Die orangegelbe Farbe der natürlichen *Zinkoxyd*krystalle verdanken dieselben einem Gehalt an Manganoxydul. Setzt man der Mischung des Natrium- und Zinksulfats 10 Proc. Mangansulfat hinzu, so erhält man Krystalle, welche 1 Proc. Manganoxydul enthalten und dieselbe orangegelbe Farbe besitzen, wie der natürliche Zinkit. — Die künstliche Darstellung [1]) des als *Willemit* bekannten *neutralen Zinksilicats*, $ZnSiO_4$, gelingt leicht durch die Einwirkung der Kieselsäure auf mehrere Zinksalze. Kieselsäure verbindet sich schon direct mit Zinkoxyd, noch leichter mit dem Zinksulfat, wenn man derartige Gemische zur Rothgluth erhitzt. Das entstandene Silicat ist aber amorph. In Gegenwart von geschmolzenem Chlorzink

[1]) Vgl. Deville, JB. f. 1861, 4.

und bei Zutritt von Wasser tritt die Verbindung der Kieselsäure mit dem Zinkoxyd leicht ein, und beim Ausziehen mit kochendem Wasser hinterbleiben unlösliche Krystalle des neutralen Silicats in Form sehr dünner, stark doppelbrechender Nadeln. Das beste Mittel, um diese Krystalle zu erhalten, fand Er in der Einwirkung wasserhaltiger Kieselsäure auf eine geschmolzene Mischung von Zink- und Alkalisulfat. In einer solchen Mischung wird die Zersetzung des Zinksalzes verzögert, das Silicat bildet sich langsam und es ist leicht, deutlich unterscheidbare Krystalle zu erhalten. Es sind hexagonale Prismen, durch ein stumpfes Rhomboëder begrenzt. Ihre Härte ist 5,5, die Dichte 4,28, wie die des natürlichen Willemits. Die Darstellung eines sauren Silicats liefs sich auch unter den günstigsten Bedingungen nicht erwirken. — Nach Demselben[1]) gelingt die künstliche Darstellung des *Franklinits* (*Zinkferrit*) durch Zusammenschmelzen einer Mischung von Natriumsulfat (1 Aeq.), Zinksulfat (1 bis 2 Aeq.) und Ferrisulfat ($^1/_4$ bis $^1/_2$ Aeq.). Man kann hierbei mehrere auf einander folgende Reactionen sehr deutlich unterscheiden. Bei Dunkelrothgluth geht die Umwandlung des Ferrisulfats in basisches Salz von statten. Zwischen Rothgluth und Kirschrothgluth findet die Abscheidung von Eisenoxyd statt, und bei heller Kirschrothgluth, d. h. bei der Temperatur, welche die Zersetzung des Zinksalzes verlangt, tritt die Verbindung des *Eisenoxyds* mit dem *Zinkoxyd* ein. Man hört mit dem Erhitzen auf, wenn eine herausgenommene Probe beim Behandeln mit kochendem Wasser die Octaëder des Franklinits erkennen läfst. Die Bildung des Zinkferrits erfolgt danach durch die Einwirkung von krystallisirtem Eisenoxyd auf die mit basischem Zinksulfat beladene Schmelze des Natrium- und Zinksulfats, wie auch ein mit natürlich vorkommendem, fein gepulvertem Eisenoxyd ausgeführter Versuch ergeben hatte. Die Gegenwart von Quarzsand in demselben führte zu der interessanten Beobachtung, dafs die Krystalle des neutralen Zinksilicats (Willemit) erst nach der Abscheidung des Franklinits auftraten, aber der Bildung

[1]) Compt. rend. 104, 580; Bull. soc. chim. [2] 47, 372.

von krystallisirtem Zinkoxyd vorausgingen. Es erklärt dies das häufig beobachtete gemeinsame Vorkommen von Franklinit, Willemit und Zinkit. Man kann den Franklinit auch mit Hülfe von Zinkchlorid und -fluorid darstellen, man braucht dieselben nur bei Gegenwart von feuchter Luft mit Eisenchlorid bezw. Eisenfluorid oder mit gepulvertem Eisenoxyd bis zum Erscheinen des Zinkits zusammenzuschmelzen. Das reine Eisenferrit erscheint in regulären Octaëdern mit kleinen Rhombendodekaëderflächen; die kleinsten Krystalle sind durchsichtig, zeigen unter dem Mikroskop eine braunrothe Farbe und sind einfachbrechend, die gröfseren sind undurchsichtig und metallglänzend, sie geben einen rothgelben bis orangegelben Strich; ihre Härte ist 6,5, ihr specifisches Gewicht 5,33; sie sind nicht magnetisch und unterscheiden sich dadurch wesentlich von dem natürlich vorkommenden Franklinit, der magnetisch ist, einen braunschwarzen Strich giebt und dessen Härte 5,09 nicht überschreitet. Diese Differenzen erklären sich durch Verunreinigungen des natürlichen Minerals.

R. Engel[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über die *Chlorwasserstoffverbindungen* und die *Hydrate des Chlorzinks* im Zusammenhang ausführlicher veröffentlicht.

Nach H. Thoms[3]) bildet sich die aus verdünnter *Zinkchloridlösung* und *Ammoniak* erhaltene *Verbindung* $ZnCl_2 . (NH_3)_2$, auch beim Auflösen von frisch gefälltem Zinkhydroxyd in concentrirter Salmiaklösung und Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade. Trockenes, aus Zinkcarbonat dargestelltes Zinkoxyd löst sich nur langsam und unvollständig in concentrirter Salmiaklösung; dabei entsteht gleichfalls die obige Verbindung in farblosen, luftbeständigen, rhombischen Krystallen, welche in Wasser nicht löslich sind und beim Kochen damit sich zersetzen. In sehr schönen Krystallen fand Er diese Verbindung in einem Leclanché-*Element* abgeschieden.

G. A. König[4]) hat zwei asbestähnliche, *zink- und mangan-haltige Mineralien* von den Franklin Zinc Mines analysirt:

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 10, 442, 463. — [2]) JB. f. 1886, 439 u. 440. — [3]) Ber. 1887, 743. — [4]) Proc. Acad. of Natural Sciences of Philadelphia 1887, 47.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	MnO	ZnO	FeO	H_2O
A.	55,84	—	—	19,58	10,00	4,79	4,59	2,40	3,20
B.	53,50	1,36	8,12	14,58	6,62	1,70	7,10	4,68	3,34

Das Verhältnifs der Kieselsäure zu den Oxyden ist ziemlich genau 1 : 1. Man hat es daher mit zwei Disilicaten zu thun, welche durch ihre vielbasische Zusammensetzung bemerkenswerth sind. Er ist geneigt, dieselben den asbestbildenden *Amphibolen* zuzurechnen.

H. L. Wells [1]) machte Angaben über *basische Zink- und Cadmiumnitrate.* Er bestätigte die Angaben Klinger's [2]) über das *basische Cadmiumnitrat*, $Cd(NO_3)OH.H_2O$, welches Er durch Auflösen von Cadmiumoxyd in einer concentrirten Lösung von Cadmiumnitrat bis zur Sättigung nach dem Abkühlen in sehr dünnen Krystallschuppen erhielt. Auf die gleiche Weise wurde auch ein *basisches Zinknitrat* in sehr dünnen, prismatischen Krystallen erhalten, die sich im trockenen Zustande wie Baumwolle anfühlten und bei der Analyse der Zusammensetzung $Zn(NO_3)OH . H_2O$ entsprachen. Die beiden Salze werden sehr leicht durch Wasser zersetzt, selbst gewöhnlicher starker Weingeist zersetzt dieselben, wenn auch langsamer. Je nach der Dauer der Einwirkung und der Temperatur des angewandten Wassers führt die Zersetzung zu immer basischeren Producten, und es scheint aus den erhaltenen Resultaten hervorzugehen, dafs das Cadmiumsalz stärker durch kaltes Wasser zersetzt wird als das Zinksalz. Es scheint ferner nach einem gewissen Betrag der Zersetzung, besonders bei dem Zinksalz, die weitere Aenderung nur langsam fortzuschreiten, so dafs die Möglichkeit der Existenz von basischen Nitraten nach der Zusammensetzung $N_2O_5 . 5ZnO . 6H_2O$ oder vielleicht $N_2O_5 . 6ZnO . 7H_2O$ und entsprechenden Cadmiumverbindungen angenommen werden kann, wenn auch diese Verbindungen besser als Mischungen des basischen Salzes mit veränderlichen Mengen Hydroxyd zu betrachten sind. Beim Waschen mit heifsem Wasser geht die Zersetzung noch weiter und es bleibt schliefslich reines Cadmiumhydroxyd, beim Zinknitrat dagegen reines Zinkoxyd zurück. Die früheren

---

[1]) Am. Chem. J. 9, 304. — [2]) JB. f. 1883, 389.

Angaben[1]) über basische Zink- und Cadmiumnitrate beziehen sich fast ausschliefslich auf solche durch Waschen mit Wasser veränderte Producte, welche noch einer weiteren Aufklärung bezüglich ihrer Existenz bedürfen.

G. André[2]) hat Verbindungen des *Chlorcadmiums mit Ammoniak*[3]) dargestellt. Löst man unter Abkühlung das erstere in 20 procentigem Ammoniak und leitet nunmehr unter fortwährender Abkühlung Ammoniakgas in die Flüssigkeit, so sieht man nach einiger Zeit einen aus kleinen Krystallen gebildeten Niederschlag entstehen, dessen Menge sich nach und nach vermehrt. Die Krystalle haben die Zusammensetzung $CdCl_2 . 5 NH_3$. Der Körper ist wasserfrei, beim Erhitzen zeigt sich keine Spur von Wasser, sondern ein weifses Sublimat. Eine andere Darstellung gab ein etwas verschiedenes Präparat, das wasserhaltig war und die Zusammensetzung $(CdCl_2 . 4 NH_3)_2 . H_2O$ besafs. Löst man den Niederschlag durch geringe Erwärmung auf und setzt die Lösung der Kälte aus, so scheiden sich derbe, glänzende, octaëdrische Krystalle ab, welche sich sehr rasch an der Luft trüben. Die Zusammensetzung der auf Papier getrockneten Krystalle ist $(CdCl_2 . 3 NH_3)_4 . H_2O$. Eine andere Darstellung, bei welcher die Erwärmung etwas länger gedauert hatte, lieferte wieder den Körper $(CdCl_2 . 4 NH_3)_2 . H_2O$. Giefst man eine gesättigte Lösung von Chlorcadmium in abgekühltes Ammoniak und dampft bei gelinder Wärme ein, so erhält man die schon von Croft[3]) beschriebene Verbindung $(CdCl_2 . 2 NH_3)_2 . H_2O$. Die Zersetzung der *ammoniakalischen Cadmiumchloride* mit überschüssigem Wasser in zugeschmolzenen Röhren bei 225° giebt keine krystallisirten, ammoniakalischen Oxychloride wie beim Zinkchlorid, sondern man erhält nur einen amorphen Niederschlag eines Oxychlorids mit wechselnden Mengen Ammoniak. Kocht man Cadmiumoxyd längere Zeit mit Chlorammonium, so

---

[1]) Vgl. Grouvelle, Ann. chim. phys. [2] 19, 137 (1821); Schindler, Gmel. Handb. 3, 34; Ordway, JB. f. 1859, 113; Gerhard, JB. f. 1847 u. 1848, 436; Bertels, JB. f. 1874, 274; Habermann, JB. f. 1884, 319. — [2]) Compt. rend. 104, 908. — [3]) Vgl. Croft, Berzel. JB. 23, 214; Schüler, JB. f. 1853, 368.

erhält man das *Doppelsalz* $CdCl_2 . 4NH_4Cl$. Aehnliche Verbindungen mit Ammoniak erhält man auch, wie Derselbe[1]) in einer späteren Mittheilung zeigte, mit dem *Cadmiumsulfat* und *-nitrat*[2]). Leitet man Ammoniakgas in eine abgekühlte ammoniakalische Lösung von Cadmiumsulfat, so entsteht ein voluminöser Niederschlag aus feinen Krystallen von der Zusammensetzung $CdSO_4 . 4NH_3 . 2H_2O$. Krystalle von derselben Zusammensetzung lassen sich auch erhalten, wenn man eine Lösung von Cadmiumsulfat in Ammoniak mit Alkohol überschichtet. Nach einigen Tagen setzen sich große tafelförmige Gebilde ab, die weniger veränderlich als die vorhergehenden zu sein scheinen, und nur einen schwachen Geruch nach Ammoniak besitzen. Auch die Krystalle, die man durch Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung des Cadmiumsulfats erhält, haben die gleiche Zusammensetzung. Cadmiumoxyd löst sich ziemlich leicht in Ammoniumsulfat, aber erst nach längerer Einwirkung erhält man ein krystallisirtes *Doppelsalz*, $CdSO_4 . 3(NH_4)_2SO_4 . 10H_2O$. Löst man *Cadmiumnitrat* in 20 procentigem Ammoniak, so verschwinden die ersten Theile des Salzes sofort, ein weiterer Zusatz bringt schliefslich einen voluminösen, krystallinischen Niederschlag hervor. Derselbe löst sich bei gelindem Erwärmen und krystallisirt beim Erkalten wieder heraus. Seine Zusammensetzung ist $Cd(NO_3)_2 . 6NH_3 . H_2O$. Beim Erhitzen entwickeln die Krystalle zunächst ein wenig Wasser, dann schwärzen sie sich und zersetzen sich unter leichter Explosion. Einen Körper von derselben Zusammensetzung, aber wasserfrei, erhält man beim Einleiten von Ammoniak bis zur Sättigung in eine ammoniakalische Cadmiumnitratlösung.

Nach G. Buchner[3]) existirt das *Schwefelcadmium* in zwei Modificationen, von denen die eine von rein citronengelber, die andere von mennigrother Farbe ist. Die gelbe Modification ist specifisch leichter als die rothe, welche durch Zusammenlagerung mehrerer Moleküle CdS entstanden zu betrachten ist. Nur wenn gewisse Bedingungen eingehalten werden, gelingt es, diese Modi-

---

[1]) Compt. rend. 104, 987. — [2]) Vgl. H. Rose, Ann. Phys. [1] 20, 152; Malaguti u. Sarzeau, Ann. chim. phys. [3] 9, 431; G. Müller, JB. f. 1869, 279. — [3]) Ber. (Ausz.) 1887, 681; aus Chem. Ztg. 1887, 1087, 1107.

ficationen einzeln rein zu erhalten, während bei der gewöhnlichen Darstellung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Cadmiumlösung stets eine Mischung der beiden Modificationen erhalten wird. Auch vom *Cadmiumhydroxyd* glaubt Er, dafs es je nach der Darstellung in zwei Modificationen auftrete, was sich besonders an dem verschiedenen Verhalten der erhaltenen Producte gegen Schwefelnatriumlösung zu erkennen gäbe.

Eug. Prost[1]) hat das *Cadmiumsulfür* in colloidalem Zustande dargestellt, indem Er eine ammoniakalische Lösung von Cadmiumsulfat mit Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Fällung behandelte. Wird das durch Decantiren mit destillirtem Wasser ausgewaschene Sulfür in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, so bemerkt man, dafs der zuerst flockige Körper immer milchiger wird, um schliefslich ganz zu verschwinden. Man treibt dann durch Kochen den überschüssigen Schwefelwasserstoff aus und erhält so eine goldgelbe, durchsichtige Lösung, die im reflectirten Licht fluorescirt, sich jedoch ohne Rückstand filtriren läfst. Eine derartige Lösung, die 4 g CdS im Liter enthält, bleibt mehrere Tage durchsichtig; eine solche mit 11 g CdS im Liter war schon nach 24 Stunden vollständig coagulirt. Er hat ferner die Concentration von Salzlösungen ermittelt, welche eine augenblickliche Coagulation herbeiführten[2]), und ist zu folgenden Resultaten für eine 3,62 g CdS im Liter enthaltende Lösung gelangt:

Salze.

KCl	1 : 1615	$K_2Cr_2O_7$	1 : 3571	BaS_2O_6	1 : 5617
KBr	1 : 727	NaCl	1 : 2666	$MgSO_4$	1 : 41666
KJ	1 : 57	$Na_2S_2O_3$	1 : 98	$MnSO_4$	1 : 22222
KCN	1 : 166	$NaHCO_3$	1 : 333	$CdSO_4$	1 : 250000
$KClO_3$	1 : 1666	Na_2CO_3	1 : 166	$Cd(NO_3)_2$	1 : 285714
KNO_3	1 : 1000	Na_2HPO_4	1 : 202	$Pb(ClO_3)_2$	1 : 209
$K_2S_2O_6$	1 : 5000	$NaC_2H_3O_2$	1 : 2451	$Pb(C_2H_3O_2)_2$	1 : 147058
K_2SO_4	1 : 833	$NaC_7H_5O_2$	1 : 10000	$Hg(CN)_2 <$	1 : 20
$K_3Fe(CN)_6$	1 : 166	$(NH_4)_2C_2O_4$	1 : 588	$Al_2(SO_4)_3$	1 : 232558
$K_4Fe(CN)_6 <$	1 : 100	$BaCl_2$	1 : 11764	Alaun	1 : 192377
K_2CrO_4	1 : 400	$Ba(NO_3)_2$	1 : 8032	Chromalaun	1 : 42555

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 14, 312. — [2]) Bezügl. der Ausführung dieser Versuche siehe S. 542.

Säuren.

HCl	1 : 4807	$C_2H_4O_2$	1 : 15	$C_4H_6O_4$	$<$ 1 : 100
H_2SO_4	1 : 8000	$C_2O_4H_2$	1 : 23 255	$C_4H_6O_6$	1 : 333

Daraus ergeben sich folgende allgemeinere Gesichtspunkte: Es existirt keine Beziehung zwischen dem Molekulargewicht der Säuren resp. der Salze und ihrer Fällungsenergie. Die Coagulationskraft ist durch das eintretende Metall bestimmt, die monovalenten Metalle sind weniger activ als die bivalenten, und diese weniger als die trivalenten. In den Alaunen überwiegt der Einflufs des Sulfats des trivalenten Metalles den des alkalischen Sulfats. Die coagulirende Kraft der Säuren ist stärker als die ihrer normalen Salze. Die Cadmiumsalze zeigen die gröfste Energie der Fällung in Beziehung auf das Schwefelcadmium. Zu Resultaten von der gleichen Ordnung gelangt man auch, wenn eine um 20 Proc. stärkere Cadmiumsulfürlösung in Anwendung kommt.

Die Mittheilung von Th. B. Osborne [1]) über *höhere Kupferoxyde* findet sich auch in einem englischen Journal [2]).

Nach G. Wyrouboff [3]) ist die Krystallform der *Doppelchloride des Kupfers mit den Alkalimetallen*, $CuCl_2 . 2 MCl . 2 H_2O$, welche von Kopp [4]), Rammelsberg [5]) und Senarmont [6]) übereinstimmend als quadratisch angenommen wurde, nicht immer auf dieses Krystallsystem zurückzuführen, sondern die Krystalle sind bald quadratisch, bald orthorhombisch. Es ist Ihm noch nicht gelungen, die Bedingungen zu finden, unter denen die eine oder andere Form erhalten wird, denn aus demselben Krystallisationsgefäfs erhält man sowohl zweiaxige als einaxige Krystalle. Im Allgemeinen läfst sich sagen, je höher die Temperatur und je langsamer die Krystallisation ist, um so mehr Individuen des quadratischen Systems treten auf. Die Neigung, diese Symmetrie anzunehmen, ist übrigens bei dem Ammonium- und Kaliumdoppelsalz eine verschieden grofse. Während das Kaliumsalz, das stärker doppelbrechende von beiden, oft das regelmäfsige Bild einer zweiaxigen Substanz mit constanter Ablenkung der

---

[1]) JB. f. 1886, 142. — [2]) Chem. News 55, 263. — [3]) Bull. soc. mineral. 1887, Separatabdruck. — [4]) Kopp, Krystallographie, Braunschweig 1853, 160. — [5]) JB. f. 1855, 415. — [6]) JB. f. 1851, 163.

Axen ($2 H = 25^0$) darbietet, zeigt das Ammoniumsalz nur von zwei Hyperbeln durchkreuzte Ellipsen, deren Entfernung verschieden ist und niemals 16^0 überschreitet. Er hat noch das *Rubidiumdoppelsalz*, $CuCl_2 . 2 RbCl . 2 H_2O$, dargestellt, das vollkommen ähnlich den beiden anderen ist, aber das besondere Merkmal zeigt, unter allen Umständen einaxig zu sein. Da die Dichte und das Molekularvolumen der drei Salze: *Kaliumsalz* 2,410 und 132,4; *Ammoniumsalz* 1,963 und 141,1; Rubidiumsalz 2,895 und 142,2 ist, so sieht man, dafs die Symmetrie um so näher der quadratischen kommt, je gröfser das Molekularvolumen ist.

A. Saglier[1]) hat noch weitere *Doppeljodüre des Kupfers und Ammoniaks*[2]) dargestellt. Wenn man in etwa dem doppelten Gewicht Wasser 100 g Jodammonium löst und dieser Lösung 10 bis 15 g Kupferoxydhydrat hinzusetzt, so geht schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Theil dieses Oxyds und beim Erwärmen fast Alles in Lösung; wenn man nun diese bei Gegenwart von überschüssigen Kupferdrehspänen kocht, so verschwindet allmählich die Farbe und beim Eindampfen auf $^3/_4$ des ursprünglichen Volumens erhält man lange, weifse Nadeln von der Formel $Cu_2J_2 . 2 NH_4J . H_2O$. Die Krystalle lassen sich nur in ihrer Mutterlauge conserviren und selbst darin bräunen sie sich nach einigen Tagen. An der Luft verliert die Verbindung Ammoniak und Jodammonium. Wasser und Alkohol zersetzen sie unter Abscheidung von Kupferjodür. Läfst man die durch Kochen von Kupferoxydhydrat mit Jodammonium bereitete, gefärbte Lösung nach dem Filtriren erkalten, so erhält man eine ziemlich reichliche Krystallisation von schwarzen Nadeln, die sich in ihrer Mutterlauge gut halten, an der Luft aber sich rasch verändern. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $2 NH_3 . CuJ_2 . 2 NH_4J . 2 H_2O$. Im reflectirten Licht tief schwarz, zeigen die Krystalle im durchfallenden Licht eine intensiv grüne Farbe; sie sind unlöslich in Wasser und Alkohol, lösen sich aber, wenn auch schwierig, in Ammoniak; diese Lösung giebt beim Erkalten die blauen Krystalle von *Cupriammoniumjodür*

[1]) Compt. rend. 104, 1440. — [2]) JB. f. 1886, 444.

$4NH_3.CuJ_2.H_2O$[1]). Verwendet man zum Auflösen des Kupferoxydhydrats nicht das Ammoniumjodür, sondern das Dijodid, so erhält man eine ähnlich zusammengesetzte Verbindung, welche nur statt NH_4J die Gruppe NH_4J_2 enthält. Die Krystalle (Nadeln oder Blättchen) sind schwarz mit einem Stich ins Violette und mit rother Farbe durchsichtig; sie sind weniger veränderlich als der vorhergehende Körper, halten sich jedoch nicht an der Luft; sie werden auch durch Wasser zersetzt und lösen sich schwer in Ammoniak.

E. A. Schneider[2]) hat durch Zusammenbringen der blauen Lösung, welche man bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kupferdrehspäne an der Luft erhält und welche nach Peligot[3]) die Lösung eines *Cupriammoniumnitrits* enthält, mit Kalilauge und wechselnden Mengen von Manganchlorür eine Verbindung des *Manganoxyds mit Kupferoxyd* dargestellt. Die tiefblaue Lösung wird auf Zusatz der Manganchlorürlösung farblos und ein tiefschwarzer Niederschlag scheidet sich ab. Es ist dies der Fall, wenn der Lösung von 1 bis 3 Mol. CuO-Gehalt die 1 Mol. Mn_2O_3 entsprechende Menge Manganchlorür zugesetzt wird. Bei mehr Kupferoxyd bleibt dagegen die Lösung dauernd blau. Die bei überschüssigem Kupferoxyd erhaltenen Niederschläge stimmen in ihrer Zusammensetzung nahezu mit einer Verbindung $Mn_2O_3.3CuO$ überein.

F. W. Clarke und J. S. Diller[4]) haben den schon seit lange in New Mexico in der Nähe von Santa Fé vorkommenden *Türkis* untersucht. Er findet sich, in seine Muttersubstanz eingebettet, manchmal in Nestern, häufiger in Bänken oder Adern und variirt in seiner Farbe sehr, vom reinsten Himmelblau durch viele Nüancen von Grünblau und Apfelgrün bis zu dunkelgrün; die Analysen wurden mit drei verschiedenen Proben ausgeführt: a) schön blau, in dünnen Splittern schwach durchsichtig; b) hellblau mit grünlichem Stich, undurchsichtig und erdig, vom spec. Gewicht 2,805; c) dunkelgrün, undurchsichtig:

---

[1]) Vgl. Berthemont, Berzel. JB. 10, 148; Rammelsberg, Ann. Phys. [1] 48, 162; Hahn, JB. f. 1859, 217. — [2]) Am. Chem. J. 9, 269. — [3]) JB. f. 1861, 166. — [4]) Chem. News 56, 43 bis 45.

	a	b	c
Wasser	19,80	19,60	18,49
Thonerde	39,53	36,88	37,88
Eisenoxyd		2,40	4,07
Phosphorsäure (P_2O_5)	31,96	32,86	28,68
Kupferoxyd	6,30	7,51	6,56
Kieselsäure	1,15	0,16	4,20
Kalk	0,13	0,38	—

Nach diesen Analysen, sowie nach den Ergebnissen früherer, scheint der Türkis ein wechselndes Gemenge eines *Aluminiumphosphats*, $2Al_2O_3 . P_2O_5 . 5H_2O$, und eines *Kupferphosphats*, $2CuO . P_2O_5 . 5H_2O$ zu sein. Die blaue Farbe verdankt derselbe dem Kupfersalz allein, die grüne Farbe wird durch einen gröfseren Eisengehalt verursacht. Bezüglich der Ergebnisse der mikroskopischen Prüfung, sowie der Zusammensetzung des Muttergesteins sei auf die Abhandlung verwiesen.

W. Spring und G. de Boeck [1]) haben die Lösung des *colloïdalen Kupfersulfids* [2]), die man leicht durch Fällen irgend eines Kupfersalzes und Auswaschen des Niederschlages durch Decantiren mit Schwefelwasserstoffwasser bis zur vollständigen Entfernung aller Salze und Säuren erhält, näher untersucht. In dem Mafse, als die fremden Substanzen verschwinden, geht das Kupfersulfür in den löslichen Zustand über und giebt eine dunkle, in dickeren Schichten schwarze, in dünneren braune Flüssigkeit mit schwach grünlicher Fluorescenz. Die so erhaltene Lösung enthält noch viel Schwefelwasserstoff und besteht daher vielleicht aus einem *Sulfhydrat*, $Cu(SH)_2$. Durch kurzes Kochen kann man den Schwefelwasserstoff vollständig vertreiben, ohne dafs eine erhebliche Fällung von Schwefelkupfer veranlafst wird. Die Lösung des Schwefelkupfers hält sich ziemlich lange, wenn sie nur 5 g CuS im Liter enthält. Vier- bis fünfmal concentrirtere Lösungen können sich dagegen nur einige Stunden halten. Die Lösung absorbirt das violette Licht vollständig, und etwa die Hälfte des Blau; Grün, Gelb, Orange sowie ein Theil des Roth werden nicht absorbirt. Die Flüssigkeit verhält sich ganz wie eine Lösung

[1]) Bull. soc. chim. [2] 28, 165. — [2]) JB. f. 1883, 397.

und nicht wie ein trübes Liquidum. Sie haben ferner die Menge von Salz bestimmt, welche in einer Lösung enthalten sein mufs, um den colloïdalen Zustand aufzuheben und das gelöste Sulfür unlöslich zu machen. Zu diesem Versuche nimmt man 10 ccm derjenigen Salzlösung, deren coagulirende Kraft man bestimmen will, läfst 10 Tropfen der colloïdalen Lösung hineinfallen, dreht das Röhrchen mit der Lösung zweimal herum und überzeugt sich, ob eine Trübung entsteht. Eine Probe mit 10 ccm reinem Wasser und 10 Tropfen der Kupfersulfidlösung erleichtert die Beurtheilung. Die folgende Tabelle enthält den Titer der Salzlösung, unterhalb welchem eine Trübung nicht mehr eintritt:

Salze mit einwerthigen Metallen.

Kaliumferricyanid	1: 62	Natriumacetat	1: 221
Kaliumferrocyanid	1: 127	Ammoniumoxalat	1: 255
Natriumthiosulfat	1: 157	Natriumchlorid	1: 400
Natriumcarbonat	1: 200	Natriumdicarbonat	1:2500
Natriumphosphat	1: 252	Kaliumsulfat	1: 117
Natriumsulfat	1: 333	Kaliumchromat	1: 133
Kaliumdichromat	1:2083	Natriumbenzoat	1: 166
Kaliumjodid	1: 80	Kaliumdithionat	1: 222
Kaliumbromid	1: 133	Kaliumchlorid	1: 333
Kaliumchlorat	1: 166	Kaliumnitrat	1: 500

Salze mit zweiwerthigen Metallen.

Baryumdithionat	1:2242	Baryumchlorid	1:3921
Cadmiumnitrat	1:3483	Bleichlorat	1:6988
Magnesiumsulfat	1:6830	Cadmiumsulfat	1:3442
Baryumnitrat	1:2677	Mangansulfat	1:5518

Salze mit dreiwerthigen Metallen.

Ammoniakalaun	1:31 896	Aluminiumsulfat	1:90 909
Chromalaun	1:58 889		

Säuren.

Essigsäure fällt nicht.		Oxalsäure	1:162
Bernsteinsäure	1:100	Citronensäure	1: 20
Salzsäure	1:733	Schwefelsäure	1:208
Weinsäure fällt nicht.			

Es ergiebt sich daraus, dafs die coagulirende Kraft von dem chemischen Werth des Metalls abhängig ist, so dafs z. B. die Salze der zweiwerthigen Metalle eine 10- bis 20 mal gröfsere Kraft besitzen, als die entsprechenden Salze des Kaliums und Natriums.

G. H. Bailey[1]) hat Krystalle untersucht, welche sich in der Winterkälte in einer durch Zersetzung von Alaunlösung mit essigsaurem und salpetersaurem Blei entstandenen Beize gebildet hatten. Dieselben bildeten schöne reguläre Octaëder, waren undurchsichtig und ganz unveränderlich an der Luft. Die Zusammensetzung entsprach einem *Doppelsulfat des Blei's und der Thonerde* von der Formel $Pb_2Al_2(SO_4)_5 . 20 H_2O$.

Morel[2]) hat den Einflufs verschiedener Versuchsbedingungen auf das Auftreten der gewöhnlichsten Krystallflächen am *Bleinitrat* untersucht. Aus dem allein zugänglichen Referat sind die Resultate Seiner Versuche nicht zu entnehmen.

A. J. Wakemann und H. L. Wells[3]) haben die *basischen Nitrate des Blei's* näher untersucht. Bezüglich des *Dibleinitrats*, $Pb(NO_3)OH$, können Sie die Angaben früherer Beobachter[4]) bestätigen. Das Salz scheint eine doppelte Krystallform zu besitzen, indem aus der gleichen Lösung bald flache schuppige Krystalle, bald Prismen ausgeschieden werden. Die schuppigen Krystalle zeigen mono- oder triklinen Habitus, starke Doppelbrechung, glänzende Polarisationsfarben und einen Auslöschungswinkel von 14°. Die prismatischen Krystalle sind zu klein und zu schlecht ausgebildet, um genauer untersucht werden zu können. Wiederholte Versuche, um ein *Tribleinitrat* zu erhalten, gaben jedesmal ein verschiedenes Resultat. Versetzt man eine neutrale Bleinitratlösung mit Ammoniak in kleinem Ueberschufs, so entsteht ein weifser pulveriger Niederschlag, und kocht man die Lösung unter Zusatz von etwas Bleinitrat, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, und filtrirt heifs, so krystallisiren beim Abkühlen flache Tafeln von triklinem Habitus mit einem Auslöschungswinkel von circa 35° heraus. Dieselben sind jedoch zu klein, um genau gemessen werden zu können. Dieses basische Nitrat ist weniger löslich in Wasser als das Dibleinitrat, wird durch kochendes Wasser nicht zersetzt und kann daher wiederholt umkrystallisirt werden. Die Analysen entsprechen besser der Formel

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 6, 415. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 11, 511; Ausz. aus Bull. soc. min. 9, 294. — [3]) Am. Chem. J. 9, 299. — [4]) Gmelin-Kraut, Handb. 3, 260.

$10\,PbO\,.\,3\,N_2O_5\,.\,4\,H_2O$, als der von Löwe und Anderen[1]) angenommenen $3\,PbO\,.\,N_2O_5\,.\,H_2O$. Bei einer zweiten Darstellung wurde ein gröfserer Ueberschufs von Ammoniak angewandt und damit längere Zeit digerirt. Das erhaltene Salz krystallisirte in kleinen triklinen, ganz ähnlichen Krystallen und auch die Analyse zeigte, dafs die Salze identisch sind. Es scheint daraus hervorzugehen, dafs mittelst Ammoniak nur einerlei basisches Salz erhalten werden kann, gleichgültig, ob man mehr oder weniger Ammoniak anwendet. Es ist noch zu erwähnen, dafs sich den mit Ammoniak erhaltenen basischen Nitraten manchmal auch etwas Dibleinitrat beimengt, wie die mikroskopische Prüfung leicht erkennen läfst. Wie Seine Versuche ergaben, ist das von Morawski[1]) erhaltene basische Bleinitrat ($10\,PbO\,.\,3\,N_2O_5\,.\,5\,H_2O$) und das von Löwe[1]) durch Fällen einer basischen Bleiacetatlösung mit Kaliumnitrat erhaltene Salz ($3\,PbO\,.\,N_2O_5\,.\,H_2O$) gleichfalls identisch mit dem oben beschriebenen, so dafs neben dem Dibleinitrat nur ein einziges krystallisirbares Salz, $10\,PbO\,.\,3\,N_2O_5\,.\,4\,H_2O$, zu existiren scheint.

L. Bourgeois[2]) hat ein neues[3]) Verfahren zur Darstellung von *krystallisirtem Bleichromat* angegeben, welches darin besteht, dafs man gefälltes Bleichromat mit Salpetersäure, die mit ihrem fünf- bis sechsfachen Volumen Wasser verdünnt ist, kocht und die heifse Lösung abgiefst, worauf beim Erkalten das neutrale Bleichromat herauskrystallisirt. Noch besser ausgebildete Krystalle entstehen, wenn man diesen Versuch in zugeschmolzenen Röhren ausführt. Man erhält danach sehr glänzende, tief orangeroth oder hyacinthroth gefärbte Krystalle, die beim gelinden Erwärmen carmoisinroth bis purpurroth werden, um beim Erkalten wieder die ursprüngliche Nüance anzunehmen. Alle Eigenschaften, besonders auch die Krystallform, stimmen mit dem natürlich vorkommenden *Rothbleierz* überein.

G. André[4]) hat die *Einwirkung des Bleioxyds* auf die

---

[1]) Vgl. Vogel jun., JB. f. 1855, 398; Löwe, JB. f. 1866, 235; Meifsner, JB. f. 1876, 194; Morawski, JB. f. 1880, 608; Smolka, JB. f. 1885, 545. — [2]) Compt. rend. 104, 1302; Bull. soc. chim. [2] 47, 883. — [3]) Vgl. Manrofs, JB. f. 1852, 11, und Drevermann, JB. f. 1853, 7. — [4]) Compt. rend. 104, 359.

Lösungen der *Chloride der Erdalkalimetalle* näher untersucht. Kocht man eine concentrirte Lösung von Chlorcalcium mehrere Stunden mit Beioxyd, so erhält man aus der filtrirten Lösung einen reichlichen Niederschlag von *basischem Bleicalciumchlorid*, $CaCl_2 . CaO . 2 PbO . 4 H_2O$. Derselbe besitzt somit, abgesehen von seinem Wassergehalt, die analoge Formel wie das krystallisirte Calciumoxychlorid, $CaCl_2 . CaO . 2 CaO . 16 H_2O$. Aus der Mutterlauge erhält man beim Eingiefsen in kaltes Wasser einen reichlichen amorphen Niederschlag von *Bleioxychlorid*, $PbCl_2 . 3 PbO . 3 H_2O$. Beim Kochen einer *Chlorbaryumlösung* mit Bleioxyd entstehen sternförmige, aus kleinen, sehr feinen Nadeln gebildete Krystalle, welche aus Bleioxychlorid zu bestehen scheinen, da sie nur eine geringe Menge Chlorbaryum enthalten. Beim Kochen des Bleioxyds mit Chlorstrontium erhält man kleine glänzende Krystalle von *basisch Bleistrontiumchlorid*, $SrCl_2 . 2 PbO . 5 H_2O$. In einer *Chlormagnesiumlösung* löst sich Bleioxyd in reichlicher Menge auf, beim Erkalten scheiden sich jedoch keine Krystalle ab.

A. Piccini [1]) hat die von Carstanjen [2]) beim Einleiten von Chlor in eine, Thalliumoxyd suspendirt enthaltende Kalilösung beobachtete und der Bildung eines höheren *sauren Oxyds des Thalliums* zugeschriebene Violettfärbung zum Ausgang einer neuen Untersuchung gemacht. Er erhielt eine ebensolche Lösung bei der Elektrolyse einer 30procentigen Kalilösung, als Er einen Thalliumstreifen als positive Elektrode benutzte, und zu gleicher Zeit fiel ein braunes Pulver von Thalliumhydroxyd aus. Eine gröfsere Menge dieser gefärbten Lösung gewinnt man durch Versetzen einer 8procentigen Kaliumhypochloritlösung mit $^1/_4$ ihres Gewichts Kalihydrat und etwas reinem Thalliumsulfat sowie längeres Digeriren bei 100°. Nach Absitzen des Thalliumoxyds versetzt man die mit einem Heber abgezogene violette Lösung vorsichtig mit einer sehr verdünnten Baryumnitratlösung, um Schwefelsäure und Kohlensäure zu entfernen, und fügt, wenn dies geschehen, aufs Neue Baryumnitrat hinzu, wodurch ein violetter Niederschlag entsteht, der alles Thallium als *Thallium-*

[1]) Gazz. chim. ital. 17, 450. — [2]) JB. f. 1867, 282.

säure enthält. Aus der Analyse dieses Niederschlages folgert Er für die *Thalliumsäure* die Formel ThO_2, wodurch eine neue Analogie des Thalliums mit dem Blei hergestellt wäre. Er hat ferner versucht, die entsprechende *Schwefelverbindung des Thalliums* darzustellen. Das erhaltene Product hatte jedoch, wenn es auch mehr Schwefel enthielt als das Trisulfid, keine bestimmte Zusammensetzung.

K. Seubert[1]) hat wie Engel[2]) die *Zinnchlorwasserstoffsäure*, $H_2SnCl_6 . 6 H_2O$, dargestellt unter Anwendung von folgendem einfachen Verfahren. Zu einer gewogenen Menge Zinnchlorid wird die nach dem Verhältnifs $SnCl_4 . 6 H_2O$ berechnete Menge Wasser in Form von starker reiner Salzsäure hinzugefügt (auf 100 Thle. Zinnchlorid 62,15 Thle. 33 procentige Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,166). Die Vereinigung beider erfolgt unter starker Erwärmung und Entweichen eines Stromes von Salzsäuregas. Man leitet nun in den Kolben, in welchem die Mischung vorgenommen wurde, noch einen langsamen Strom getrockneten Salzsäuregases ein, von dem noch etwa 8 Thle. aufgenommen werden. Sobald keine Aufnahme von Salzsäure mehr zu bemerken ist, stellt man das Gefäfs in kaltes Wasser, worauf nach kurzer Zeit der Inhalt des Kolbens zu einer blätterigen, farblosen Krystallmasse erstarrt. Die Zinnchlorwasserstoffsäure ist äufserst zerfliefslich und verliert an der Luft etwas Salzsäure. Im zugeschmolzenen Rohr hält sie sich jedoch unverändert. Analog läfst sich nach Ihm[3]) auch die *Zinnbromwasserstoffsäure*, $H_2SnBr_6 . 9 H_2O$, erhalten. Geschmolzenes Zinnbromid wird hierfür mit soviel 50 procentiger Bromwasserstoffsäure versetzt, dafs auf ein $SnBr_4$ neun H_2O kommen (auf 100 Thle. $SnBr_4$ 74,1 Thle. Bromwasserstoffsäure von der angegebenen Stärke). Die Mischung geht allmählich sowie unter mäfsiger Erwärmung vor sich, die Flüssigkeit färbt sich intensiv bernsteingelb und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Krystallen, welche bald den ganzen Inhalt des Kolbens zu einer nadeligen Krystallmasse erstarren lassen. Die Zinn-

---

1) Ber. 1887, 793. — 2) JB. f. 1886, 446. — 3) Ber. 1887, 794, 1163. Vgl. die Mittheilung von Preis und Raymann, JB. f. 1884, 437.

bromwasserstoffsäure krystallisirt gewöhnlich in bernsteingelben Nadeln, beim langsamen Abkühlen sehr concentrirter Lösungen scheiden sich auch wohl rhombenähnliche, wahrscheinlich trikline Tafeln aus; sie schmilzt bei 47°, ist äufserst zerfliefslich und raucht stark an der Luft unter Abgabe von Bromwasserstoff. Bezüglich des Wassergehalts lassen die Analysen noch einen Zweifel. Derselbe schwankte zwischen 7 und 9 Mol. Von Salzen hat Er das *Natriumzinnbromid*, $Na_2SnBr_6 . 6H_2O$, durch Sättigen mit Natriumcarbonat und freiwilliges Verdunsten in durchsichtigen gelben Nadeln, welche trotz ihrer leichten Löslichkeit an der Luft verwittern und weifs und undurchsichtig werden, dargestellt. Beim Trocknen bis 90° entweicht nicht blofs das Krystallwasser, sondern auch Zinnbromid, so dafs nur Bromnatrium zurückbleibt. Es ist der Platinverbindung $Na_2PtBr_6 . 6H_2O$, völlig analog zusammengesetzt.

A. Ditte[1]) hat einige *Verbindungen des Zinnoxyds mit Schwefelsäure* näher untersucht. Das durch Zersetzung von Zinnchlorid mit Alkali entstehende *Zinnoxydhydrat* löst sich leicht beim Kochen mit verdünner Schwefelsäure. Die farblose Lösung giebt zuerst beim Verdampfen kleine farblose, durchsichtige, schirmförmig gruppirte Nadeln, nach deren Entfernung schöne, durchsichtige, rhomboidale Tafeln und kleine stumpfe Rhomboëder sich absetzen. Bei weiterer Concentration erhält man dichtere und complicirtere Krystalle, die von einem hexagonalen Prisma sich ableiten, von welchem zwei parallele Flächen besonders entwickelt und auf dessen Endflächen Spitzen aufgesetzt sind. Die Zusammensetzung aller dieser verschiedenen Krystalle ist die von *Zinndisulfat*, $SnO_2 . 2SO_4H_2$. Das oben erwähnte Zinnoxydhydrat löst sich leicht in Ammoniak; die Lösung giebt, an der Luft verdunstet, eine glasartige harte Masse, die sich in einer Mischung gleicher Theile Schwefelsäure und Wasser auflöst. Die Lösung liefert beim Verdampfen durchsichtige Rhomboëder und später hexagonale Blättchen sowie prismatische Krystalle, die mit den oben beschriebenen identisch sind. Die pulverige *Metazinnsäure*, von der

[1]) Compt. rend. 104, 172.

Einwirkung der Salpetersäure auf Zinn herrührend, löst sich auch in der Hitze in einer mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnten Schwefelsäure, aber langsamer als die beiden anderen Modificationen, auf. Die Lösung giebt zuerst beim Verdampfen durchsichtige dünne, bald rautenförmige, bald regelmäfsige sechseckige Blättchen, beim weiteren Concentriren bilden sich dicke kurze Prismen, welche wieder die Zusammensetzung $SnO_2 . 2SO_4H_2$ besitzen. Derselbe Körper bildet sich auch, wenn man von der durch Zersetzung eines Metastannats mit einer Säure erhaltenen *Zinnsäure* ausgeht. Das wasserfreie und einige Minuten zur Rothgluth erhitzte Zinndioxyd wird danach von der Schwefelsäure nur sehr langsam angegriffen. Wenn man es jedoch längere Zeit mit dieser Säure bei einer ihrem Siedepunkt nahen Temperatur erhitzt, so löst es sich auf und die Lösung giebt beim Verdampfen wieder dasselbe Product. Die Verbindung $SnO_2 . 2SO_4H_2$ entsteht daher mit allen Arten von Zinnoxyd, aber es krystallisirt verschieden, je nach der Concentration der Lösung. Enthält dieselbe viel Wasser, so bilden sich die feinen Nadeln, in weniger wasserreichen Lösungen treten die hexagonalen oder rhombischen Blättchen, manchmal auch Rhomboëder auf und aus der concentrirten Schwefelsäure scheiden sich die complicirteren Krystalle ab, welche übrigens auch noch dem hexagonalen System angehören. Wasser zersetzt diese Krystalle in ihre Bestandtheile, da aber das Zinnoxyd in der Schwefelsäure sich löst, so bleibt die Flüssigkeit zunächst klar. Erst auf Zusatz von viel Wasser scheidet es sich als gallertartiger Niederschlag ab. Die durch Zerfliefsen an feuchter Luft oder auf Zusatz von wenig Wasser erhaltene Lösung der Schwefelsäureverbindung krystallisirt nicht mehr, wenn man sie eindampft, sondern giebt eine harte, glasartige, sehr hygroskopische Masse. Die Verbindung $SnO_2 . 2SO_4H_2$ löst sich ferner leicht in verdünnter Schwefelsäure. Aether verändert sie nicht; absoluter Alkohol zersetzt sie unter Entziehung von Schwefelsäure. — Anders verläuft die Reaction, wenn man nicht mehr bei Gegenwart eines grofsen Ueberschufses von concentrirter Schwefelsäure operirt. Hat man eine grofse Menge Zinnoxyd in der heifsen Schwefelsäure aufgelöst, so erhält

man beim Erkalten eine durchsichtige, opalisirende Gallerte; dieselbe löst sich wieder beim Erwärmen und erscheint von Neuem beim Erkalten, setzt jedoch auch nach monatelangem Stehen keine Krystalle ab. Versetzt man die heifse Flüssigkeit mit überschüssigem, wasserfreiem Aether, so entsteht ein weifser Niederschlag, der mit Aether gewaschen und an trockener Luft auf porösem Porcellan getrocknet, aus sehr feinen mikroskopischen Krystallen von der Formel des *Sulfats*, $SnO_2 . SO_4H_2$, besteht. Diese neue Verbindung löst sich leicht in kaltem Wasser, die klare Lösung trübt sich jedoch nach wenigen Augenblicken unter Abscheidung von Zinnoxydhydrat. — Eine analoge Verbindung mit *Selensäure* erhält man noch leichter beim Auflösen des gallertigen Zinnoxydhydrats in Selensäurelösung. Die zum Syrup eingedampfte Lösung setzt schon in der Hitze schöne, durchsichtige, rhombische Blättchen oder sechsseitige Prismen von der Formel $SnO_2 . SeO_4H_2$ ab. Die Krystalle ziehen Wasser aus der Luft an; überschüssiges Wasser zersetzt sie unter Abscheidung von Zinnoxydhydrat. *Titansäure* und *Zirkondioxyd* geben ähnliche Verbindungen.

L. Bourgeois[1]) hat ein dem *Sphen*, $CaO . SiO_2 . TiO_2$, entsprechendes *Calciumsilicostannat*, $CaO . SiO_2 . SnO_2$, nach der Methode von Hautefeuille[2]) dargestellt. Nachdem Er sich zuvor überzeugt hatte, dafs beim Schmelzen von Kieselsäure und Zinnsäure mit Chlorcalcium bei Gegenwart von Wasserdampf nur Calciumdisilicat und Calciumstannat erhalten wurde, verfuhr Er, wie folgt: 3 Thle. Kieselsäure und 4 Thle. Zinnsäure werden in einen Porcellantiegel gebracht und wird derselbe mit Chlorcalcium in Stücken vollgefüllt, danach mit seinem Deckel bedeckt und in einen gröfseren, gleichfalls geschlossenen Thontiegel gestellt sowie das Ganze in einem Perrot'schen Ofen 8 Stunden lang zur Rothgluth erhitzt. Nach dem Erkalten zieht man mit angesäuertem Wasser aus, um das gebildete Calciumsilicat zu zerstören. Je nach der Dauer des Schmelzens gewinnt man ver-

---

[1]) Compt. rend. 104, 231; Bull. soc. chim. [2] 47, 297. — [2]) JB. f. 1864, 216.

schiedene Producte. Bei kurzer Dauer wird das Chlorcalcium nicht zersetzt, und man erhält eine Mischung der beiden Oxyde im krystallisirten Zustande, die Kieselsäure in der Form des *Tridymits*, die Zinnsäure in den feinen Nadeln des *Cassiterits*. Bei einer vollständiger durchgeführten Reaction erhält man das gesuchte Silicostannat, bei zu lange fortgesetztem Erhitzen bildet sich *Calciumdisilicat* und das oben erwähnte *Calciumstannat*. Das *Calciumsilicostannat* bildet ein weifses, glänzendes, krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskop aus schiefrhombischen Prismen bestehend sich erwies. Die Doppelbrechung ist geringer als beim Sphen. Es wird von Säuren nicht angegriffen, auch nicht von saurem, nahezu schwefelsaurem Kali und alkalischen Lösungen. Viel weniger schmelzbar als der Sphen, schmilzt es nahezu bei derselben Temperatur wie das Aluminium, zu einem farblosen Glas. Beim Zusammenschmelzen von *Kieselsäure*, *Titansäure* und *Zinnsäure* erhielt Er den beschriebenen ähnliche Krystalle, welche alle drei Säuren zugleich enthielten.

A. Piccini [1]) kam nochmals auf die der *Uebertitansäure* entsprechenden Verbindungen zurück. Bei der Darstellung des früher von Ihm [2]) beschriebenen *Baryumsalzes der Fluoroxytitansäure*, $TiO_2F_2 . BaF_2$, durch Behandeln des Ammoniumsalzes mit Baryumnitrat entsteht neben dem flockigen Niederschlag des genannten Salzes, unter noch nicht mit Sicherheit erkannten Bedingungen ein krystallinisches schweres Salz, das unter der Loupe aus kreuzförmig gruppirten, harnsäureähnlichen Kryställchen bestehend sich erwies. Diese sind hellgelb, unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren; ihre Zusammensetzung ist wahrscheinlich $2(TiO_2F_2) . 3BaF_2$, welche dem octaëdrischen Ammoniumfluoroxytitanat entsprechen würde. Das amorphe Baryumsalz verwandelt sich bei längerem Erhitzen in *Baryumtitanat*, $BaTiO_3$, bei niedrigerer Temperatur giebt es dagegen eine weifse Masse, welche noch Fluor enthält, indem sich zugleich ein Atom Sauerstoff entwickelt. Die Zersetzung erfolgt

---

[1]) Gazz. chim. ital. **17**, 479 bis 486. — [2]) JB. f. 1885, 549.

dann nach der Gleichung: $TiO_2F_2 . BaF_2 = TiOF_2 . BaF_2 + O$. Die neue Verbindung ist löslich in verdünnten Säuren und bildet ein Glied einer neuen Reihe von Fluorverbindungen des Titans, von welchen Analoga weder beim Zirkonium, Thorium, Silicium noch bei irgend einem anderen nach dem periodischen System dahin gehörigen Element auftreten, wohl aber beim Mangan und Uran. Die von Ihm [1]) schon früher durch Zersetzung mit Schwefelsäure erhaltene freie *Fluoroxytitansäure* bildet eine gelbe Lösung, welche unter Aufbrausen und Fällung von Titanperoxyd die Alkalicarbonate zersetzt. Beim vorsichtigen Neutralisiren mit Kalilauge erhält man krystallinisches *Kaliumfluoroxytitanat*, $TiO_2F_2 . 2KF$; nach dem Sättigen mit Ammoniak und Verdampfen im Vacuum gut krystallisirendes *Ammoniumsalz*, wahrscheinlich $TiO_2F_2 . 2NH_4F$, das auf anderem Wege noch nicht erhalten werden konnte. Die grofse Veränderlichkeit dieser Salze hat eine genauere Untersuchung bis jetzt verhindert. Dieselbe Lösung giebt nach dem Sättigen mit Ammoniak auf Zusatz von Fluorammonium das octaëdrische *Fluoroxytitanat*, $TiO_2F_2 . 3NH_4F$. — In fester wägbarer Form läfst sich die *Uebertitansäure* nicht erhalten; das von Ihm ermittelte Verhältnifs zwischen Fluor und Titan entsprach aber ziemlich genau der Formel $TiO_2F_2 . 2HF$. Diese Derivate der Uebertitansäure sind keine eigentlichen Additionsproducte im gewöhnlichen Sinn des Wortes, sondern sie bilden eine Reihe für sich, deren Glieder dieselben Beziehungen zu einander haben, wie die entsprechenden Glieder in anderen allgemein angenommenen Reihen. Entgegen der allgemeinen Ansicht, dafs die Verbindungen vom Wasserstoffhyperoxydtypus bei der Classification der Elemente nicht berücksichtigt zu werden brauchen, weil sie keine Derivate haben, stöfst man hier auf eine Ausnahme von dieser Regel, welche die heutige Lehre über die Grenzen der Verbindung zu modificiren vermag. Versuche, analoge Verbindungen mit *Zirkonium* darzustellen, hatten bisher keinen Erfolg, da die schwefelsaure Lösung des Zirkoniumdioxyds nicht mit Wasserstoffhyperoxyd reagirt.

---

[1]) JB. f. 1885, 549; f. 1886, 453.

L. Lévy[1]) hat sowohl durch Einwirkung von Zinkoxyd auf Titansäure bei Gegenwart eines Chlorids oder Fluorids, als auch durch Einwirkung einer Mischung von Zinksulfat und Alkalisulfat auf Titansäure *Zinktitanate* dargestellt. Die erste Methode führt im Allgemeinen zu einem Trititanat, die zweite giebt dagegen je nach den angewandten Verhältnissen mehrere Salze. Erhitzt man in einer Glasröhre über der Bunsen'schen Flamme 6 g Titansäure, 2,5 g Zinkoxyd und 5 bis 10 g Zinkchlorid, so erhält man eine violette, oder bei mehr Zinkchlorid eine gelbe Masse, welche jedoch immer noch chlorhaltig ist. Erhitzt man das obige Gemenge in einer, am einen Ende geschlossenen Porcellanröhre, welche lang genug ist, um die Chlorzinkdämpfe zu condensiren, so bildet sich eine krystallinische Masse, welche neben anderen Producten das Zinktitanat, Kieselsäure und Kali enthält, welche sich nicht trennen lassen. Ein besseres Resultat erhält man, wenn man im Perrot'schen Ofen in einem Kohlentiegel unter einer Schicht von Fluorkalium ein Gemenge von 7 g Titansäure, 5 g Zinkoxyd und wenig Zinkfluorid oder auch 7 g Titansäure und 30 g Zinkfluorid zusammenschmilzt. Es bildet sich dann eine mit feinen Nadeln durchsetzte Masse von schön violetter Farbe. Dieselbe mit Wasser und hierauf mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, entwickelt Fluorwasserstoff, während die Nadeln unangegriffen bleiben. Wendet man statt Fluorkalium das weniger schmelzbare Chlorkalium an, so erhält man eine grünliche Masse, und nimmt man ein Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium, so bekommt man zwar die violetten Nadeln, dieselben sind aber mit gelben Nadeln von Kaliumtitanat vermischt. Die violetten oder stahlgrauen Nadeln bestehen aus einem *Zinktrititanat*, $ZnO.3TiO_2$. Seine Dichte ist 4,92 bei 15°; es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, unschmelzbar vor dem Löthrohr. Beim Erhitzen wird es ohne Gewichtsverlust in eine grünliche Masse umgewandelt. Wasserstoff greift es bei Rothgluth nicht an; Chlorwasserstoff verflüchtigt es zum Theil; verdünnte Säuren wirken nicht darauf,

---

[1]) Compt. rend. **105**, 378.

concentrirte Schwefelsäure nur schwierig. Durch schmelzendes Alkali wird es zersetzt. Wasserstoffhyperoxyd nimmt die charakteristische gelbe Färbung an.

Mats Weibull[1]) hat einige krystallisirte Zirkoniumverbindungen näher untersucht. *Zirkonylchlorid*, $ZrOCl_2 . 8 H_2O$, entsteht beim Abdampfen einer Flüssigkeit, welche sogenanntes Zirkonoxychlorid enthält, in prismatischen Nadeln von obiger Zusammensetzung. Die Darstellung gut ausgebildeter Krystalle ist ziemlich schwierig. Da es in Wasser sehr leicht, schwieriger in Salzsäure löslich ist, so mufs man die Flüssigkeit stark sauer halten. Es darf nicht in unbedeckter Schale bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft werden, da sich dann leicht eine übersättigte Lösung bildet, die durch äufsere Einwirkung feine Nädelchen abscheidet. Am besten bringt man zu der nahezu gesättigten Lösung die Krystallnadeln einer früheren Krystallisation. Zuerst lösen sich dieselben auf, nach einigen Tagen fangen die feinen Nadeln zu wachsen an. Um die Krystallisation zu verzögern und das Entstehen neuer Krystalle zu verhindern, wird die Krystallisationsschale von einem Becher bedeckt. Bei constanter Temperatur erhielt Er nach einem Monat millimeterdicke Krystalle. Dieselben sind tetragonal; $a:c = 1:0{,}31816$. Auftretende Flächen sind die Prismen (100), (110) und die Pyramide (111). Die Krystalle sind optisch einaxig mit positiver Doppelbrechung. *Zirkonylbromid*, $ZrOBr_2 . 8 H_2O$. Zirkoniumhydrat löst sich leicht in Bromwasserstoffsäure; beim Abdampfen entstehen kleine glänzende Nadeln, welche optisch einaxig und isomorph mit dem Chlorid sind. *Zirkoniumsulfat*, $Zr(SO_4)_2 . 4 H_2O$, bildet sich bei langsamem Concentriren einer, freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung des Zirkoniumsulfats als Krystallkruste, manchmal auch in dünnen Tafeln des rhombischen Systems. [$a:b:c = 0{,}6326 : 1 : 1{,}3350$; beobachtete Flächen (001), (010), (111).]

O. Hinsberg[2]) machte einige Notizen über das *Zirkonium*. *Zirkonchlorid*, $ZrCl_4$, erhielt Er durch Erhitzen eines Gemenges Zirkonerde und Kohle in einer Porcellanröhre im Chlorstrom. Es

---

[1]) Ber. 1887, 1394. — [2]) Ann. Chem. 239, 253.

löst sich in Alkohol unter zischendem Geräusch, beim Erwärmen entweicht Chloräthyl und es hinterbleibt Zirkoniumhydroxyd. Verdunstet man dagegen die Lösung unter dem Exsiccator, so hinterbleibt unter Abgabe von Salzsäure eine amorphe feste Masse, welche Zirkonium, Chlor und Kohlenstoff neben Sauerstoff und Wasserstoff enthält, und die sich beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Abgabe von Chloräthyl zersetzt. Zinkäthyl wirkt auf Zirkoniumchlorid nicht ein. Eine wässerige Lösung von *Zirkoniumjodid* erhält man durch genaue Zersetzung von Zirkoniumsulfat mit Jodbaryum. Beim Verdunsten über concentrirter Schwefelsäure färbt sich die Lösung bald braun und schliefslich erhält man eine mit Jodkrystallen durchsetzte feste Masse, welche mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht, ein *Zirkoniumoxyjodid* von der annähernden Zusammensetzung $ZrJ(OH)_3 . 3H_2O$ hinterliefs. Dieses ist ein amorphes farbloses Pulver, welches sich an der Luft unter Abgabe von etwas Jod braun färbt, und sich in Wasser leicht löst. Beim Erwärmen zersetzt es sich in Jod und Zirkonerde. Das *Zirkoniumjodid*, ZrJ_4, durch Ueberleiten von Joddämpfen über ein glühendes Gemenge von Zirkonerde und Kohle darzustellen, gelang nicht.

L. Troost und L. Ouvrard [1]) haben in Fortsetzung Ihrer [2]) Untersuchungen über Thorium und Zirkoniumverbindungen, nun auch entsprechende *Doppelphosphate des Thoriums und Zirkoniums mit Natrium* dargestellt. Schmelzendes Natriummetaphosphat löst leicht bei Rothgluth *Thorerde* oder amorphes *Thoriumphosphat* resp. *Thoriumchlorid* auf. Setzt man die Thorerde nicht bis zur vollständigen Sättigung hinzu, so löst sich die Masse vollständig in Wasser auf. Hat man jedoch so viel Thorerde oder Thoriumphosphat hinzugesetzt, bis sich nichts mehr davon löst, so erhält man nach dem langsamen Erkalten und Waschen mit Wasser verlängerte Prismen, welche energisch auf das polarisirte Licht wirken und dem triklinen System angehören. Die Krystalle haben die Zusammensetzung $Na_2O . 4ThO_2 . 3P_2O_5$, sind unlöslich in Salpetersäure, Salzsäure und

---

[1]) Compt. rend. 105, 30. — [2]) JB. f. 1886, 453.

Königswasser. Ihre Dichte ist 5,62 bei 16°. — Dagegen wird von schmelzendem Natriummetaphosphat *Zirkonerde*, *Zirkoniumphosphat* oder *Chlorzirkonium* nur langsam und in geringerer Menge aufgelöst. Nach dem Erkalten und Behandeln mit Wasser bleibt ein krystallinisches, sehr schwach brechendes Krystallpulver zurück, das aus kleinen Rhomboëdern von der Zusammensetzung $Na_2O . 4 ZrO_2 . 3 P_2O_5$ und der Dichte 3,10 bei 12° besteht, sowie unlöslich in Säuren und Königswasser ist. Löst man die Thorerde, oder deren Phosphat bezw. Chlorid in schmelzendem Natriumpyrophosphat, bis nichts mehr aufgenommen wird, auf, so hinterbleibt nach dem Ausziehen mit Wasser ein krystallinisches Pulver, das unter dem Mikroskop aus farrnkrautartigen oder sehr dünnen sechsseitigen, rosettenartig vereinigten Blättchen bestehend sich erweist. Setzt man der Schmelze etwas Kochsalz hinzu, so lassen sich etwas gröſsere, aus prismatischen Fragmenten gebildete Rosetten erhalten, welche die Zusammensetzung $5 Na_2O . 2 ThO_2 . 3 P_2O_5$ und die Dichte 3,843 bei 7° besitzen. Wenn man der geschmolzenen Mischung von Natriumpyrophosphat und Thoriumsalz einen Ueberschuſs von Chlornatrium hinzufügt, so fällt ein krystallinisches Pulver, aus würfelförmigen Krystallen von Thorerde bestehend, nieder, und löst man endlich wasser- und ganz oxydfreies Thoriumchlorid in schmelzendem Natriumpyrophosphat, so erhält man doppeltbrechende Krystalle, wahrscheinlich des triklinen Systems von der Zusammensetzung $Na_2O . ThO_2 . P_2O_5$. Löst man Zirkonerde oder deren Phosphat in schmelzendem Natriumpyrophosphat, so erhält man eine teigige Masse, welche rasch mit Erniedrigung der Temperatur fest wird und nach dem Waschen mit Wasser ein krystallinisches Pulver sehr kleiner und schwer bestimmbarer Krystalle hinterläſst. Bessere Resultate erhält man mit Chlorzirkonium und Zusatz von etwas Chlornatrium. Man erhält so sechsseitige Tafeln, die eine sehr schwache Wirkung auf das polarisirte Licht ausüben. Ihre Dichte ist 2,88 bei 14°; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $6 Na_2O . 3 ZrO_2 . 4 P_2O_5$. Beim Zusatz einer viel grösseren Menge von Kochsalz erhält man hexagonale Tafeln oder Prismen, die sehr energisch auf das polarisirte Licht wirken, eine Dichte von 2,43 bei 14° und die

Zusammensetzung $4 Na_2O . ZrO_2 . 2 P_2O_5$ besitzen. Das schwer schmelzbare Natriumorthophosphat gab Ihnen weder mit der Thorerde, noch mit der Zirkonerde gut krystallisirbare Verbindungen. Nach Vermehrung der Schmelzbarkeit durch Zusatz von Chlornatrium erhielten Sie analoge Resultate, wie mit dem Pyrophosphat. Die Doppelphosphate des Thoriums und Zirkoniums geben daher keinen Anhaltspunkt, um die Aehnlichkeit zwischen Thorerde und Zirkonerde zu begründen.

Wie Dieselben[1]) in einer weiteren Mittheilung zeigen, weichen die *Verbindungen der Thorerde mit Kieselsäure* noch mehr von denen der *Zirkonerde* ab. Sie haben die *Silicate der Thorerde* durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit Thoriumoxyd unter Anwendung von Chlorcalcium als Schmelzmittel dargestellt, und konnten je nach der Temperatur zwei in Zusammensetzung und Krystallform ganz verschiedene *Thoriumsilicate* erhalten. Bei sehr hoher, der Weifsgluth nahen Temperatur entstanden, nachdem die Schmelze mit heifsem Wasser und verdünnten Säuren ausgezogen war, kleine prismatische Krystalle des orthorhombischen Systems, unlöslich in Säuren, aber angreifbar durch saures schwefelsaures Kali. Ihre Dichte ist 6,82 bei 16°, ihre Zusammensetzung $ThO_2 . SiO_2$; sie zeigen jedoch keinen Isomorphismus mit dem *Zirkon*, $ZrO_2 . SiO_2$. Erhitzt man nur bis gegen 1100°, so erhält man eine Schmelze, die, wie das erste Mal behandelt, eine Mischung durchsichtiger Krystalle und undurchsichtiger Körner hinterläfst. Die Krystalle werden weder von concentrirten Säuren, noch von Kaliumdisulfat angegriffen, die Körner werden dagegen von letzterem Reagens langsam angegriffen, leichter jedoch durch Schlämmen abgeschieden. Die Krystalle wirken energisch auf das polarisirte Licht; sie sind triklin; ihre Dichte ist 5,56 bei 25°, ihre Zusammensetzung $ThO_2 . 2 SiO_2$. Die Zusammensetzung und Krystallform dieses *Thoriumsilicats* entfernen diese Base von der Zirkonerde, wie die Zusammensetzung und Krystallform des Thoriummetaphosphats sie von der Kieselsäure entfernen, mit welcher man die Thorerde gleichfalls zusammengestellt hat.

[1]) Compt. rend. 105, 255.

Bringt man nach K. Hasebroek[1]) *basisches Wismuthnitrat* mit einer durch Alkalihydrat alkalisch gemachten schwachen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd zusammen, so färbt sich das weifse Nitrat bräunlichgelb und zugleich beginnt eine lebhafte Entwickelung von Sauerstoff. Zur Darstellung des gelben Körpers läfst man eine mit käuflichem Wasserstoffhyperoxyd so weit wie möglich verdünnte salpetersaure Lösung von basischem Wismuthnitrat in eine concentrirte Lösung von Ammoniak filtriren, wobei sich sofort ein schöner orangegelber Niederschlag bildet, und fügt von Zeit zu Zeit überschüssiges Wasserstoffhyperoxyd hinzu, um das lebhaft sich zersetzende wieder zu ergänzen. Nach längerem Digeriren wird der gelbe Niederschlag abfiltrirt, mit Ammoniak und dann mit Wasser gewaschen, sowie im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das hellorangegelbe lockere Pulver ist amorph, bräunt sich beim Erhitzen, schmilzt zu krystallinischem Wismuthoxyd zusammen, ist unlöslich in Wasser wie Alkalien und bräunt sich beim Kochen mit letzteren stark. Es löst sich in verdünnten Mineralsäuren unter Gasentwickelung. Beim Lösen in verdünnter Schwefelsäure sowie in Salpetersäure treten vorübergehend die verschiedensten Farbenübergänge von Orange durch Braun zu Rosenroth auf. Die rothe Färbung, die möglicherweise von einer Spur Mangan herrührt, verschwindet beim Erhitzen oder beim Zusatz einer Spur Wasserstoffhyperoxyd. Mit Salzsäure entwickelt sich neben etwas Kohlensäure Chlor, mit Schwefelsäure Sauerstoff. Aus diesen beiden Reactionen geht hervor, dafs man hier eine höhere Sauerstoffverbindung des Wismuths vor sich hat. Genauere Analysen ergaben, dafs es sich um mit verschieden grofser Beimengung von Wismuthcarbonat verunreinigtes *Wismuthpentoxyd* oder *Wismuthsäureanhydrid*, Bi_2O_5, handelt. Schliefst man die Kohlensäure der Atmosphäre bei der Darstellung sorgfältig aus, so erhält man ein Präparat, das nur Spuren von Kohlensäure enthält. Die Bildung des Wismuthsäureanhydrids mittelst Wasserstoffhyperoxyds, welches mit dem von C. Hoffmann[2]) neuerdings durch

---

[1]) Ber. 1887, 213. — [2]) JB. f. 1884, 440.

Chlor erhaltenen gut übereinstimmt, erfolgt so ungemein leicht, dafs man sie als empfindliche Reaction, einestheils auf *Wasserstoffhyperoxyd*, anderentheils auf *Wismuth*, benutzen kann.

M. Pattison Muir und D. J. Carnegie[1]) haben die Versuche von C. Hoffmann[2]) über *Kaliumbismuthate* wiederholt und fanden, dafs der als Endproduct der Einwirkung zwischen Wismuthhydroxyd oder Wismuthoxychlorid, einem grofsen Ueberschufs concentrirter Kalilösung und Chlor erhaltene feste Körper, nach sehr lange fortgesetztem Waschen mit heifsem Wasser die Zusammensetzung $Bi_2O_5 . H_2O$ besitzt; dafs diese *Wismuthsäure* sehr schwach saure Functionen, selbst einer grofsen Menge sehr concentrirter Kalilösung gegenüber ausübt, so dafs es sehr schwer, wahrscheinlich unmöglich ist, Verbindungen von der allgemeinen Formel $x Bi_2O_5 . y K_2O$ oder $x Bi_2O_4 . y K_2O$ zu erhalten, indem solche Verbindungen wahrscheinlich nur bei Gegenwart von viel Kali und wenig Wasser existiren. Die von Hoffmann angegebenen Formeln über die sogenannten Kaliumbismuthate besitzen daher nur geringen Werth.

H. L. Wells[3]) hat zwei Proben von *Bismuthosphärit* von Willimantic und Portland untersucht. Die erste Probe kommt in kleinen isolirten Massen, in Albit eingebettet, vor, besitzt eine dunkelgraue Farbe und giebt einen hellgrauen Strich. Seine Härte liegt zwischen der des Kalk- und Flussspaths. Spec. Gewicht 7,42. Giebt im Rohr sehr wenig Wasser, schmilzt leicht, und löst sich in Salzsäure unter Aufbrausen und Hinterlassung eines kleinen schwarzen Rückstandes von Schwefelwismuth. Die Analyse entsprach nach Abzug der Verunreinigungen der Formel $(BiO_2)CO_3$. Die zweite Probe von Portland besafs eine gelbgrüne Farbe, und hinterliefs auch beim Auflösen keinen schwarzen Rückstand von Schwefelwismuth. Spec. Gewicht 6,83, wohl in Folge der Porosität des Minerals. Die Analyse führte zu derselben Formel $(BiO_2)CO_3$.

O. Manasse[4]) hat Seine[5]) Beiträge zur Kenntnifs *vanadinsaurer Salze* nun ausführlich veröffentlicht.

---

[1]) Chem. Soc. J. 51, 77. — [2]) JB. f. 1884, 440. — [3]) Sill. Am. J. [3] 34, 271. — [4]) Ann. Chem. 240, 23. — [5]) JB. f. 1886, 466.

J. A. Hall[1]) hat, um die von Baker[2]) angenommene Analogie zwischen *Phosphaten*, *Arseniaten* und *Vanadaten* noch weiter festzustellen, die Darstellung und Analyse dieser Salze ausgeführt. *Natriumarseniat*, $Na_3AsO_4 . 10H_2O$, regulär, erhält man beim Auflösen von 100 g gewöhnlichem Natriumarseniat in 150 ccm Natronlauge (1 Thl. NaOH auf 1 Thl. Wasser), Erhitzen bis zum Sieden und längeres Verweilen auf einer Temperatur von 77°, bis eine genügende Menge von Krystallen sich gebildet hat. Die Mutterlauge wird dann rasch abgegossen und die Krystalle wiederholt mit heifser starker Natronlauge, zuletzt mit Alkohol gewaschen, und unter Alkohol oder Benzol aufbewahrt. Das Salz verwittert an trockener Luft, schmilzt bei 85° und krystallisirt in denselben Formen wie das entsprechende Vanadat. Ein entsprechend zusammengesetztes *Natriumphosphat* konnte trotz zahlreicher Versuche nicht erhalten werden. Eine Mischung von Natriumphosphat und Natronlauge von einer Stärke, dafs die Krystallisation bei 70° stattfand, gab das Salz mit 12 Mol. Wasser; ein Zusatz von wenig mehr kaustischem Natron das Salz mit 7 Mol. Wasser. Das *Natriumvanadat*, $Na_3VO_4 . 7H_2O$, erhält man aus einer Lösung von 10 g Natriumvanadat, ($Na_3VO_4 . 12H_2O$), in 10 ccm Natronlauge (75 Thle. NaOH und 100 Thle. Wasser) beim Krystallisiren bei 78°. Das Salz enthält 7 Mol. und nicht, wie Baker[2]) annahm, 8 Mol. Wasser. Ein analog zusammengesetztes Natriumphosphat entsteht auf dieselbe Weise wie das Arseniat. 100 g gewöhnliches Natriumphosphat werden zu 100 ccm einer Lösung von Natronhydrat in seinem gleichen Gewicht Wasser hinzugesetzt, die Mischung erhitzt und wie bei dem Arseniat auf einer Temperatur von 77° erhalten. Die erhaltenen Krystalle sind im Allgemeinen klein; sie lassen sich unter Alkohol oder Benzol aufbewahren. Ein Arseniat mit 7 Mol. Wasser konnte Er nicht erhalten. Krystallisirt man bei etwas über 86°, so erhält man feine Krystalle eines Salzes $Na_3AsO_4 . 4^1/_2 H_2O$.

A. Ditte[3]) hat Seine[4]) Untersuchungen über das *Vanadin*

---

[1]) Chem. Soc. J. 51, 94. — [2]) JB. f. 1885, 562. — [3]) Compt. rend. 104, 902, 1061, 1168. — [4]) JB. f. 1883, 417; f. 1885, 557; f. 1886, 457 u. ff.

fortgesetzt und zunächst Seine Resultate über die vanadinsauren Alkalien mitgetheilt. *Kaliumvanadate.* Das *neutrale Salz*, KVO_3, erhält man beim Auflösen gleicher Aequivalente Vanadinsäure und Kali. Es krystallisirt ziemlich schwierig und je nach Umständen mit verschiedenen Wassermengen. Beim langsamen Verdampfen im Vacuum erhält man kleine, durchsichtige, aus feinen Nadeln bestehende Kugeln, $4VO_3K.5H_2O$. Aus der Mutterlauge setzen sich weifse, seideartige oder perlmutterglänzende Krystalle, $VO_3K.3H_2O$, ab. Wenn die Flüssigkeit einen kleinen Ueberschufs von Kalihydrat enthält, erhält man sehr lange seideglänzende Prismen mit 2 Mol. H_2O. Löst man Vanadinsäure in dem gleichen Aeq. Kaliumcarbonat, so erhält man beim langsamen Verdunsten halbkugelige, aus Nadeln gebildete Krystalle, $2VO_3K.3H_2O$. Alle diese Hydrate verlieren ihr Wasser beim Erhitzen und schmelzen zu einem hellgelben Liquidum, welches zu einer weifsen, perlmutterglänzenden Masse von blätterigem Bruch erstarrt und aus dem wasserfreien Vanadat besteht. *Kaliumdivanadat*, $2VO_3K.V_2O_5$. Sättigt man bei 80° eine Lösung von Kaliumcarbonat mit überschüssiger Vanadinsäure, so erhält man eine granatrothe Flüssigkeit, welche beim Erkalten orangerothe Blätter, $2VOK.V_2O_5.10H_2O$, absetzt. Je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet, erhält man auch weniger tiefroth gefärbte Krystalle mit 8 Mol. H_2O. Versetzt man eine Auflösung von Vanadinsäure in Kalihydrat mit genügend Essigsäure, um sie sauer zu machen, so erhält man eine rothe Lösung, welche bei 80° concentrirt, beim Abkühlen das Salz mit 10 Mol. Wasser in Form schöner, hexagonaler, durchsichtiger und glänzender Blättchen abscheidet. Wenn die Krystalle sich bei höherer Temperatur absetzen, sind sie orangegelb gefärbt und enthalten nur 3 Mol. Wasser. Wenn man dieselben mit ihrer Mutterlauge kocht, so wandeln sie sich in dem Mafse, als sich die Lösung concentrirt, um; sie verlieren ihr Wasser und es entstehen kleine, tiefroth gefärbte, sehr glänzende Krystalle des wasserfreien Salzes. *Kaliumsesquivanadat.* Aus den Kaliumacetat enthaltenden Mutterlaugen der vorhergehenden Darstellungen erhält man, wenn man dieselben durch Ein-

dampfen concentrirt, beim Erkalten orangegelbe Blättchen von der Zusammensetzung $4 KVO_3 . V_2O_5 . 6 H_2O$. *Kaliumtrivanadat*, $2 KVO_3 . 2 V_2O_5$. Löst man Vanadinsäure in Kaliumcarbonat und setzt dazu viel Essigsäure, so erhält man eine granatrothe Lösung, aus welcher sich beim Erhitzen gegen 70° kleine, orangefarbige Krystalle des Salzes $2 KVO_3 . 2 V_2O_5 . H_2O$ absetzen; die filtrirte und erkaltete Flüssigkeit giebt nach Verlauf einiger Stunden granatrothe, durchsichtige Krystalle mit glänzenden Flächen, die 5 Mol. H_2O enthalten. Diese wasserhaltigen Salze verlieren beim Erhitzen ihr Wasser und schmelzen zu einer braunen Flüssigkeit, die zu einer fast schwarzen Masse erstarrt. *Basische Vanadate* erhält man mit überschüssigem Alkali. Löst man 1 Aequivalent Vanadinsäure in etwas mehr als 2 Aequivalenten Kalihydrat auf, so scheiden sich aus der zu einem dicken Syrup concentrirten Lösung farblose, durchsichtige Krystalle ab: $V_2O_5 . 2 K_2O . 4 H_2O$, die beim Erhitzen ihr Wasser verlieren, schmelzen und wieder zu einer krystallinischen Substanz mit strahligem Bruch erstarren. Nimmt man 3 Aequivalente Kalihydrat, so erhält man farblose, durchsichtige, gestreifte Krystalle, welche zerfliefslich sind und je nach der Temperatur mit $V_2O_5 . 3 K_2O$ 9 oder 12 Mol. H_2O verbunden enthalten. Beim Erhitzen verlieren sie ihr Wasser und lassen ein wasserfreies Salz in Form einer weifsen, sehr leicht löslichen Substanz zurück. Mit 4 Aequivalenten Kalihydrat krystallisirt der beim Eindampfen erhaltene Syrup nicht mehr. Auf Zusatz von Alkokol sammelt sich eine ölige Schicht unterhalb desselben an, welche in einer Kältemischung zu einer strahligen, perlmutterglänzenden Masse erstarrt und nicht mehr bei gewöhnlicher Temperatur schmilzt. Auf unglasirtem Porcellan getrocknet, hat sie die Zusammensetzung $V_2O_5 . 4 K_2O . 20 H_2O$. Sie schmilzt beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser; nach Verlust des letzteren hinterbleibt das wasserfreie Salz als weifse Masse, welche selbst bei Rothgluth nur schwierig schmilzt. — *Natriumvanadate*. Das *neutrale* Salz, VO_3Na, wird durch Auflösen gleicher Aequivalente Vanadinsäure und Natronhydrat erhalten. Die Lösung krystallisirt schwierig und setzt oft an den Wänden einen aus zusammengehäuften Nadeln bestehenden

Niederschlag ab, den man nicht reinigen kann. Bei langsamer Verdunstung erhält man durchsichtige, halbkugelige Warzen aus feinen durchsichtigen Nadeln bestehend, oder auch sternförmig gruppirte isolirte Nadeln. Beide haben die Zusammensetzung $V_2O_5 . Na_2O . 4 H_2O$. Behandelt man die schwierig krystallisirende syrupförmige Lösung mit einer Mischung von Wasser und Alkohol, so scheidet sich eine ölige Schicht ab, welche bald krystallisirt. Löst man dieselbe in der Wärme in einer Mischung von Alkohol und Wasser, so erhält man beim Erkalten schön seideglänzende, sternförmig gruppirte Nadeln, welche 5 Mol. H_2O enthalten. Löst man Vanadinsäure in seinem Aequivalent Natriumcarbonat, so entsteht beim Concentriren ein Syrup, aus welchem auf die gleiche Weise schöne weiſse Nadeln erhalten werden, welche je nach der Temperatur 6 oder 8 Mol. H_2O enthalten. *Natriumdivanadat.* Eine kochende Lösung von Natriumcarbonat löst etwas mehr als ein Aequivalent Vanadinsäure auf und giebt eine hellgelbe Lösung, auf deren Oberfläche beim Verdunsten im Vacuum sich eine hellgelbe Krystallkruste bildet, welcher schöne, rothe, goldglänzende, durchsichtige, gut ausgebildete Krystalle der Formel $2 V_2O_5 . Na_2O . 5 H_2O$ anhängen. Setzt man ein wenig Essigsäure zu der Lösung des neutralen Vanadats, so wird sie roth wie Kaliumdichromat und beim Concentriren und langsamen Erkalten erhält man zweierlei Krystalle. Die einen bestehen aus schönen, gestreiften, granatrothen Nadeln: $2 V_2O_5 . Na_2O . 10 H_2O$, die anderen sind sechsseitige zerreibliche Tafeln von der Zusammensetzung $3 V_2O_5 . 2 Na_2O . 18 H_2O$. Die gleiche Verbindung kann man auch erhalten, wenn man Natronhydrat mit überschüssiger Vanadinsäure sättigt, filtrirt, der erkalteten Lösung Essigsäure hinzufügt und hierauf bei etwa 50° verdampft. Beim Erkalten scheiden sich rothe Prismen von der Zusammensetzung $3 V_2O_5 . 2 Na_2O . 18 H_2O$, manchmal auch mit $16 H_2O$ ab. *Natriumtrivanadat.* Eine in der Hitze mit Vanadinsäure gesättigte Natronhydratlösung setzt beim Kochen schöne, orangerothe, goldglänzende Blättchen des Salzes $3 V_2O_5 . Na_2O . 3 H_2O$ ab. Die Darstellung grösserer Mengen davon ist jedoch schwierig, denn seine Bildung ist von so heftigem Stoſsen begleitet, daſs die

Flüssigkeit umhergeschleudert wird. Alle diese Salze verlieren beim Erhitzen ihr Wasser, färben sich braun, schmelzen bei noch höherer Temperatur und erstarren zu einer dunkelgefärbten Krystallmasse, die sehr leicht löslich in Wasser ist. *Dinatriumvanadat* entsteht beim Auflösen von 1 Aequivalent Vanadinsäure in 2 Aequivalenten Natronhydrat. Beim Verdunsten im Vacuum erhält man nach 24 Stunden eine reichliche Abscheidung von schönen, farblosen, sehr glänzenden, sechsseitigen Blättchen: $V_2O_5 . 2 Na_2O . 18 H_2O$. Diese schmelzen in ihrem Krystallwasser und geben nach Verlust des Wassers eine weiſse Masse, welche bei höherer Temperatur zu einer hellgelben Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten eine weiſse, zerflieſsliche Krystallmasse des wasserfreien Salzes bildet. Ein Salz mit anderem Wassergehalt erhält man, wenn man die Lösung zur Trockne verdampft und mit verdünntem Weingeist aufnimmt. Die bei 60° gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten weiſse, glänzende Nadeln der Formel $V_2O_5 . 2 Na_2O . 8 H_2O$ ab. *Trinatriumvanadat* entsteht beim Auflösen der Vanadinsäure in 3 Aequivalenten Natronhydrat. Zuerst setzen sich die durchsichtigen Prismen des Dinatriumvanadats ab, hernach bilden sich weiſse, seideglänzende Nadeln: $V_2O_5 . 3 Na_2O . 26 H_2O$, welche häufig zu halbkugeligen Warzen vereinigt sind. Die letzteren enthalten nur 24 Mol. Wasser. *Tetranatriumvanadat.* So oft man die Vanadinsäure bei einem groſsen Ueberschuſs von Natronhydrat concentrirt, erhält man eine verfilzte, aus weiſsen, glänzenden Nadeln bestehende Masse, die mit kaltem Wasser gewaschen und auf porösem Porcellan ausgebreitet die Zusammensetzung $V_2O_5 . 4 Na_2O . 30 H_2O$ besitzen. Beim langsamen Verdunsten einer verdünnteren Lösung im Vacuum erhält man dieselbe Verbindung in Form groſser, farbloser Prismen. Aus warmen Lösungen abgeschieden, enthalten die Krystalle nur 26 Mol. Wasser. Beim Erwärmen schmelzen diese in ihrem Krystallwasser, das schlieſslich entweicht, und eine weiſse Masse des wasserfreien Salzes hinterläſst. Dasselbe ist sehr löslich in Wasser, dem es eine stark alkalische Reaction mittheilt, und schmilzt selbst in der Rothglühhitze nicht. — *Lithiumvanadate.* Das neutrale Salz entsteht beim Kochen glei-

cher Aequivalente löslicher Vanadinsäure mit Lithiumcarbonat. Aus der zum Syrup eingedampften Lösung scheiden sich weifse Schuppen ab, welche aus seideglänzenden Nadeln: $VO_3Li.2H_2O$ bestehen. *Lithiumdivanadat* bildet sich beim Ansäuern der neutralen Lösung mit Essigsäure. Aus der granatrothen, im Vacuum zum Syrup eingedampften Lösung scheiden sich schöne, rothe, goldglänzende Krystalle: $2V_2O_5.Li_2O.12H_2O$ ab. Aus der in der Hitze concentrirten Lösung bilden sich dünne orangerothe Blättchen mit nur 8 Mol. Wasser. Kocht man Lithiumcarbonat mit überschüssiger Vanadinsäure, so löst sich ein wenig mehr als 1 Aequivalent dieser Säure und man erhält eine rothe Lösung, die mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt und stark concentrirt erst nach einigen Tagen schöne, orangerothe Krystalle: $3V_2O_5.2Li_2O.16H_2O$ absetzt. Diese sauren Salze verlieren ihr Wasser, ohne zu schmelzen und färben sich dunkelbraun. Bei höherer Temperatur schmelzen sie zu einer gleich gefärbten Flüssigkeit, welche zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. *Dilithiumvanadat*, $V_2O_5.2Li_2O.6H_2O$, scheidet sich aus der mit Lithionhydrat alkalisch gemachten Lösung des neutralen Salzes in weifsen, seideartigen Nadeln ab, die beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren, schmelzen und zu einer weifsen perlmutterartigen Masse des wasserfreien Salzes erstarren. *Trilithiumvanadat*, $V_2O_5.3Li_2O.6H_2O$, sondert sich aus den Mutterlaugen des vorigen als eine schwer von denselben zu trennende Krystallmasse ab. *Tetralithiumvanadat*, $V_2O_5.4Li_2O.H_2O$, erhält man, wenn man die mit Vanadinsäure gesättigte Lithiumcarbonatlösung in einen grofsen Ueberschufs heifser und gesättigter Lithionlösung giefst. Man erhält fast augenblicklich einen weifsen Niederschlag, der aus durchsichtigen, mikroskopischen Krystallen von obiger Zusammensetzung besteht. Läfst man denselben mit der Mutterlauge stehen, so verwandelt er sich nach und nach in schöne, farblose, durchsichtige Krystalle, aus gut ausgebildeten Rhomboëdern bestehend, welche bald isolirt, bald zu mehr oder weniger complicirten Gruppen vereinigt auftreten. Dieselben enthalten 14 Mol. Krystallwasser, das sie beim Erhitzen verlieren. Das zurückbleibende wasserfreie Salz schmilzt

auch bei Rothgluth nicht. Zum Schlufs giebt Er noch eine Zusammenstellung der von Ihm untersuchten Alkalivanadate, auf welche hier verwiesen werden mufs.

Derselbe[1]) hat die *Vanadate der Erdalkali- und Schwermetalle* näher untersucht; dieselben lassen sich nicht nur auf trockenem Wege, wie es früher von Ihm[2]) beschrieben ist, sondern auch auf nassem Wege krystallisirt erhalten. *Magnesiumvanadate.* Das neutrale Salz erhält man direct beim Kochen von Vanadinsäure mit überschüssigem Magnesiumcarbonat. Das gelblich gefärbte Filtrat giebt beim Eindampfen einen Syrup, aus welchem sich aus kleinen durchsichtigen Nadeln bestehende Warzen absetzen, die, auf porösen Porcellanplatten von Mutterlauge befreit, die Zusammensetzung $V_2O_5 . MgO . 6 H_2O$ besitzen. Beim Erhitzen verlieren sie ihr Krystallwasser, werden citronengelb und schmelzen bei höherer Temperatur. Eine heifsgesättigte Lösung von Ammoniumvanadat mit überschüssigem Chlormagnesium und Essigsäure versetzt, giebt glänzende, durchsichtige, rothe Krystalle von *Magnesiumdivanadat*, $2 V_2O_5 . MgO . 9 H_2O$. — *Baryumvanadate.* Giefst man Baryumnitrat in eine siedende Lösung von Ammoniumvanadat, so erhält man einen weifsen Niederschlag, welcher sich zuerst löst, dann aber bleibt und die ganze Flüssigkeit ausfüllt. Wenn man jetzt einen Ueberschufs des Nitrats hinzusetzt, so vermindert der Niederschlag sein Volumen und am Boden des Gefäfses sammeln sich kleine, farblose, durchsichtige Prismen des *neutralen Baryumvanadats*, $V_2O_5 . BaO$, an. Verfährt man auf dieselbe Weise in der mit Essigsäure angesäuerten Lösung, so entstehen schöne, orangerothe, rhombische Krystalle des Salzes $3 V_2O_5 . 2 BaO . 14 H_2O$. — *Calciumvanadate.* Mischt man überschüssiges Ammoniumvanadat mit Calciumnitrat und wenig Salpetersäure, so erhält man eine rothe Lösung, aus der beim langsamen Verdunsten rothe, goldglänzende Krystalle von $3 V_2O_5$ $CaO . 12 H_2O$ sich abscheiden. Dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser und verwandeln sich beim Kochen damit in ein gelbes Pulver. Ueberschüssiges Chlorcalcium ruft keinen Niederschlag

[1]) Compt. rend. **104**, 1705. — [2]) JB. f. 1883, 417 u. ff.

in einer Ammoniumvanadatlösung hervor; auf Zusatz von Ammoniak bildet sich jedoch ein weifser, voluminöser, welcher beim Kochen sich auf dem Boden des Gefäfses ansammelt und aus kleinen, durchsichtigen, zu Warzen vereinigten Nadeln besteht. Der Körper hat die Zusammensetzung $V_2O_5 . 2 CaO . 2 H_2O$; ist sehr löslich in verdünnten Säuren, verliert sein Wasser ohne zu schmelzen und färbt sich dadurch gelb. — *Nickelvanadate.* Beim Versetzen von Ammoniumvanadat mit überschüssigem und schwach mit Salpetersäure angesäuertem Nickelnitrat entsteht zunächst kein Niederschlag; beim Erwärmen tritt ein solcher auf, der sich beim Kochen in kleine gelbgrüne, durchsichtige Prismen der Formel $V_2O_5 . NiO$ umwandelt. Die grünbraune Mutterlauge setzt bei der Concentration neue Krystalle ab, die viel gröfser als die ersten, grünbraun und durchsichtig sind und der Zusammensetzung $2 V_2O_5 . NiO . 3 H_2O$ entsprechen. — Die *Kobaltvanadate* bilden sich in ganz gleicher Weise. Die granatrothen rhombischen Prismen haben die Zusammensetzung $V_2O_5 . CoO . 3 H_2O$; sie sind sehr leicht löslich in Wasser, werden wasserfrei beim Erhitzen und färben sich viel dunkler. — *Zinkvanadat*, $V_2O_5 . ZnO . 2 H_2O$. Beim Kochen einer Mischung von Zinknitrat und Ammoniumvanadat erhält man durchsichtige, glänzende, hellgelbe Krystalle von Würfel- oder Rhomboëderform. — *Kupfervanadat*, $V_2O_5 . 2 CuO . 3 H_2O$. Eine sehr verdünnte Lösung von Kupfersulfat giebt mit Ammoniumvanadat einen Niederschlag, der sich beim Erhöhen der Temperatur wieder löst, dagegen permanent bleibt, wenn das Metallsulfat im Ueberschufs angewandt wurde; beim Kochen mit der Mutterlauge krystallisirt er in kleinen, durchsichtigen, rhomboidalen Blättchen, welche getrocknet wie Musivgold die Finger benetzen. — *Bleivanadat*, $V_2O_5 . 2 PbO$. Der voluminöse gelbe Niederschlag, den man beim Versetzen einer mit Essigsäure angesäuerten Bleinitratlösung mit Ammoniumvanadat erhält, wird beim Kochen mit der Flüssigkeit sehr viel dichter und verwandelt sich in schwefelgelbe, prismatische, langzugespitzte, spindelförmige Krystalle. — *Silbervanadat*, $V_2O_5 . 2 Ag_2O$. Silbernitrat giebt mit Ammoniumvanadat einen gelben voluminösen Niederschlag, der bei 100° roth

wird und sich in schmelzendem Silbernitrat langsam auflöst. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser hinterbleiben glänzende, goldgelbe Blättchen aus rhomboidalen Tafeln oder sechsseitigen Prismen bestehend, welche mehr oder weniger abgeplattet sind und manchmal mit einer Pyramide endigen. Der ursprüngliche Niederschlag löst sich in Ammoniak und giebt eine farblose Lösung, die beim Verdampfen über Schwefelsäure gelbe, glänzende, durchsichtige, warzenförmig vereinigte Nadeln von der Zusammensetzung $3(VO_3Ag).(NH_4)_2O$, absetzt. — *Cadmiumvanadat*, $3V_2O_5.CdO.2H_2O$, entsteht beim Kochen der gemischten, mit Essigsäure versetzten Lösungen von Ammoniumvanadat und Cadmiumnitrat in kleinen, rothen, glänzenden Krystallen.

Derselbe[1]) beschrieb auch noch einige Vanadinsäureverbindungen organischer Basen. *Vanadate des Methylamins.* Behandelt man lösliche Vanadinsäure mit überschüssigem Methylamin in der Kälte, so erhält man eine farblose oder strohgelbe Lösung, die beim Abdampfen im Vacuum farblose, durchsichtige Nadeln liefert, welche man leicht von der syrupförmigen Mutterlauge befreien kann. Dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser, bräunen sich beim Erhitzen und werden fast schwarz. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $V_2O_5.2(CH_3NH_2).2H_2O$. Versetzt man die obige alkalische Lösung mit Essigsäure, so bildet sich ein rother Niederschlag, der sich in einem Ueberschufs der Säure löst. Die granatrothe Lösung giebt beim Verdampfen im Vacuum durchsichtige Krystalle von der gleichen Farbe sowie der Zusammensetzung $2V_2O_5.2(CH_3NH_2).5H_2O$. Ihr Pulver hat eine orangegelbe Farbe, welche beim gelinden Erwärmen zinnoberroth wird. Beim stärkeren Erhitzen tritt, wie bei der ersteren Verbindung, Entflammung ein, und es hinterbleibt ein Rückstand von Vanadinsäure. Ganz ähnliche Verbindungen erhält man auch mit Aethylamin. Das *neutrale Aethylaminsalz*, $V_2O_5.2(C_2H_5NH_2).H_2O$, bildet kleine durchsichtige, farblose, zerfliefsliche Krystalle, welche ziemlich schwierig von der Mutterlauge zu befreien sind. Sie werden

---

[1]) Compt. rend. 104, 1844.

gelb beim Erhitzen und zersetzen sich schliefslich unter Entwickelung brennbarer Gase. Das *saure Aethylaminsalz*, $2 V_2O_5 . 2 (C_2H_5NH_2) . H_2O$, krystallisirt in schönen, rothen, durchsichtigen Prismen, die ein orangegelbes Pulver geben, das beim Erhitzen dunkelroth wird und sich bei höherer Temperatur zersetzt. — Ein *Ammonium-Magnesiumvanadat* konnte Er nicht erhalten; dagegen gelang es Ihm, ein *Doppelsalz der Vanadinsäure mit Kali* resp. *Natron und Ammoniak* darzustellen. Eine mit Essigsäure stark sauer gemachte und hierauf mit einer verdünnten Lösung von kieselsaurem Kali versetzte Lösung von Ammoniumvanadat giebt eine rothe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Concentriren im Vacuum schöne, rothe, durchsichtige Prismen von der Zusammensetzung $5 V_2O_5 . K_2O . 2 (NH_4)_2O . 9 H_2O$ absetzen. Wendet man statt Kaliumsilicat kieselsaures Natron an, so erhält man beim Verdunsten im Vacuum eine reichliche Abscheidung schöner, glänzender, orangerother Blättchen der Verbindung $5 V_2O_5 . Na_2O . 2 (NH_4)_2O . 15 H_2O$. Die Zusammensetzung der Vanadate läfst sich nach diesen Untersuchungen durch folgende einfache Formeln ausdrücken. Für die sauren Vanadate, $3 V_2O_5 . M_2O$, $2 V_2O_5 . M_2O$ und $3 V_2O_5 . 2 M_2O$; für die neutralen $V_2O_5 . M_2O$ und für die basischen $V_2O_5 . 2 M_2O$, $V_2O_5 . 3 M_2O$ und $V_2O_5 . 4 M_2O$. Die für die obigen Doppelsalze sich ergebenden Formeln $5 V_2O_5 . 3 M_2O$ lassen sich auch durch den Ausdruck $2 V_2O_5 . M_2O + 3 V_2O_5 . 2 M_2O$ wiedergeben.

Derselbe[1]) hat auch die *Einwirkung der Vanadinsäure auf Fluorkalium* näher untersucht. Schmilzt man überschüssige Vanadinsäure mit Fluorkalium in einem geschlossenen Platintiegel zusammen, so erhält man nach dem Erkalten eine ziegelrothe, krystallinische Masse, welche durch Wasser in eine rothe Lösung und einen Rückstand zerlegt wird; die Lösung setzt beim Erkalten orangefarbige Krystalle, dann eine Mischung derselben mit anderen gröfseren ab. Die ersten sind orangerothe, glänzende Blättchen, welche leicht zu einem fast schwarzen Liquidum schmelzen; ihre Zusammensetzung ist $3 V_2O_5 . 2 KF . 5 H_2O$; die

---

[1]) Compt. rend. **105**, 1067.

zweiten sind grofse durchsichtige, rothe Prismen von der Zusammensetzung $4 V_2O_5 . 2 KF . 8 H_2O$. Der mit heifsem Wasser erschöpfte Rückstand hinterläfst Vanadinsäure und giebt eine Lösung, welche Blättchen des Kaliumsesquivanadats absetzt, wahrscheinlich daher rührend, dafs ungeachtet aller Vorsichtsmafsregeln etwas Luft zu der geschmolzenen Masse gelangt ist. Erhitzt man, um den Contact mit der Luft vollständiger zu vermeiden, den Platintiegel auf einer Schicht Asbest in einer langen Glasröhre, so entwickeln sich Spuren von Wasser sowie fluorhaltige Gase, welche das Glas über dem Tiegel leicht angreifen, und man erhält eine schöne, rothe Krystallmasse, welche mit Wasser eine ebenso gefärbte Lösung giebt, aus welcher sich zuerst kleine, rothe, goldglänzende Krystalle: $3 V_2O_5 . 2 KF . 5 H_2O$, bei weiterer Concentration rubinrothe Prismen der Formel $3 V_2O_5 . 4 KF . 6 H_2O$ und weniger lösliche, citronengelbe Krystalle: $V_2O_5 . 4 KF$ absetzen. Das Auftreten von einem Kaliumvanadat wurde nicht beobachtet. Alle diese Verbindungen werden leicht von Schwefelsäure unter Entwickelung von Fluorwasserstoff gelöst. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist roth, sie wird grün, wenn man sie mit viel Wasser verdünnt. Anders ist der Verlauf, wenn das Fluorkalium im Ueberschufs vorhanden ist. Die Vanadinsäure verschwindet sehr rasch in dem geschmolzenen Fluorid und beim Erkalten bleibt keine rothe, sondern eine hellgelbe Masse zurück. Mit kaltem Wasser behandelt, entsteht zuerst eine farblose Lösung von Fluorkalium, worin die vanadinhaltigen Verbindungen kaum löslich sind; allmählich färbt sich die Lösung gelb, und wenn man jetzt eine zur Lösung des Ganzen ungenügende Menge heifsen Wassers anwendet, so erhält man eine gelbe, etwas orangefarbige Lösung, die beim Erkalten Blättchen von der Zusammensetzung $2 V_2O_5 . 2 KF . 8 H_2O$ abscheidet, während aus der Mutterlauge beim Eindampfen im Vacuum Krystalle der Formel $3 V_2O_5 . 4 KF . 4 H_2O$ ausfallen. Der Rückstand, welcher sich ganz in einer genügenden Menge Wasser löst, liefert eine hellgelbe Lösung, die beim Verdampfen kleine citrongelbe Krystalle von $V_2O_5 . 4 KF . 3 H_2O$ absetzt. Mit einem grofsen Ueberschufs von Fluorkalium giebt die citronengelbe Schmelze zuerst das Fluor-

kalium an Wasser ab, dann erhält man eine gelbe Lösung, die farblos wird, wenn man sie erhitzt, beim Erkalten aber wieder die gelbe Färbung annimmt und zuerst schöne, grofse, dünne, gelbe, glänzende Tafeln: $3 V_2O_5 . 2 KF . 5 H_2O$ abscheidet. Die Mutterlauge setzt kleine weifse, schwach grünlichgelbe Krystalle der Formel $V_2O_5 . 8 KF . 3 H_2O$ ab; die von diesen getrennte Flüssigkeit wird gelb beim Erkalten, und nach Verlauf einiger Stunden bilden sich neue des Salzes $V_2O_5 . 4 KF . 2 H_2O$. Wenn man, statt die Luft abzuhalten, den Zutritt derselben durch Schmelzen in einer offenen Schale begünstigt, so erhält man, im Fall überschüssige Vanadinsäure zugegen ist, unter Entwickelung saurer Dämpfe eine glasartige, orangerothe Masse, die, mit heifsem Wasser erschöpft, einen Rückstand von Vanadinsäure hinterläfst und eine rothe Lösung giebt, aus welcher sich Krystalle von Kaliumdivanadat beim Erkalten absetzen. Aus der Mutterlauge gewinnt man schliefslich citrongelbe Krystalle der Verbindung $V_2O_5 . 4 KF$. Ganz analog ist der Verlauf der Reaction, wenn Fluorkalium im Ueberschufs vorhanden ist. Nach Ausscheidung der Krystalle des Kaliumdivanadats entstehen schliefslich kleine weifsgelbe des Körpers $V_2O_5 . 8 KF . 2 H_2O$. Die Vanadinsäure verbindet sich danach in den verschiedensten Verhältnissen mit dem Fluorkalium. Diese Verbindungen, die mit den Chlorchromaten des Kaliums verglichen werden können, geben mit Ammoniak weder eine Färbung noch eine Fällung, welche die Gegenwart eines niederen Vanadinoxyds anzeigen würde. Nimmt man daher ein Oxyfluorid darin an, so könnte dieses nur die Gruppe VO_2F sein und man dürfte z. B. die Verbindung $V_2O_5 . KF$ auch schreiben $VO_3K . VO_2F$. In den geschmolzenen Massen können möglicherweise ganz andere Verbindungen vorhanden sein, als in den durch Wasser erhaltenen Lösungen, wodurch neue Gleichgewichtszustände entstehen, die zur Bildung neuer Verbindungen Veranlassung geben. Thatsächlich löst sich *Vanadinsäure* in einer concentrirten Fluorkaliumlösung auf und verwandelt sich in eine grünlichweifse, krystallinische Substanz, welche mit der oben beschriebenen Verbindung $V_2O_5 . 8 KF$ identisch ist.

G. Krüss und L. F. Nilson [1]) haben in dem verschraubbaren schmiedeeisernen Apparat, in welchem Nilson und Pettersson [2]) das metallische Beryllium darstellten, auch die Reduction von reinem *Niobfluorkalium* mit Natrium vorgenommen. Der Inhalt des Apparates wurde zunächst mit Alkohol übergossen und erst, nachdem derselbe einige Zeit eingewirkt hatte, warmes Wasser hinzugefügt. Die Schmelze löste sich unter schwacher, aber constanter Wasserstoffentwickelung, sowie Zurücklassung eines schwarzen pulverförmigen Körpers, von dem die geschmolzene Masse ganz durchsetzt war. Durch Schlemmen mit Wasser in Bechergläsern liefsen sich die feinsten und leichtesten Theilchen, welche viel Niobsäure enthielten, von den gröberen und schwereren Theilen abscheiden. Die letzteren wurden mit Wasser chlorfrei gewaschen, mit Alkohol und Aether behandelt und bei 100° getrocknet. Dieses Reductionsproduct bestand aus einem feinen, schwarzen, matten Pulver, das unter dem Mikroskop aus kleinen, metallisch glänzenden, rauhen Massen von grauweifser bis silberweifser, bisweilen gelblicher Farbe sich zusammengesetzt erwies; auch einige isolirte, sehr glänzende Pünktchen (Krystalle) liefsen sich in den Präparaten wahrnehmen. An der Luft zieht die Substanz leicht Feuchtigkeit an, beim Glühen im Röhrchen nimmt dieselbe langsam Sauerstoff auf und bildet Niobsäure, auf dem Platinblech geglüht verbrennt sie momentan mit lebhaftem Glanz. Von Salzsäure und Salpetersäure wird sie gar nicht angegriffen; concentrirte Schwefelsäure und schmelzendes saures Kaliumsulfat greifen sie leicht an; concentrirte Flufssäure löst sie unter lebhafter Wasserstoffentwickelung. Beim Erhitzen im Chlorgas verbrennt sie zu leichtflüchtigem gelbem *Niobchlorid* und in Schwefeldämpfen unter schwacher Feuererscheinung zu schwarzem, feuerfestem *Schwefelniob*. Im trockenen Chlorwasserstoffgas erhitzt, verbrennt sie schon vor dem Rothglühen unter Bildung von vier verschiedenen *Niobchloriden*. Zwei davon sind im Chlorwasserstoff leicht, die anderen zwei schwer flüchtig. Von den beiden ersteren ist das eine gelb, das andere,

---

[1]) Ber. 1887, 1691. — [2]) JB. f. 1878, 242.

welches das Hauptproduct der Reaction ausmacht, eine weifse, wollige Masse. Wird das schwarze Reductionsproduct im vollkommen getrockneten Zustande im trockenen Sauerstoff geglüht, so bildet sich Wasser. Die nähere Zusammensetzung des Reductionsproductes ergab 77,5 Proc. *Niobwasserstoff*, Nb_6H, 21,53 Proc. *Niobsäure*, Nb_2O_5, und 0,97 Proc. Eisenoxyd. Trotzdem, dafs zur Reduction des Niobfluoridkaliums nicht mehr als die berechnete Menge Natrium angewandt wurde, so entstand dennoch, wie bei den früheren Reductionsversuchen von Marignac[1]), wobei überschüssiges Natrium angewendet wurde, *Niobnatrium*, dessen Zersetzung durch Wasser der *Niobwasserstoff* seine Entstehung verdankt.

A. Knop[2]) hat durch Uebersättigen von geschmolzenem Boraxglas oder von Borsäure mit *Niobsäure*, die letztere im krystallisirten Zustande dargestellt. Die während des Erkaltens der Schmelze sich ausscheidenden Krystalle sinken langsam zu Boden und sammeln sich hier zu einem Aggregat einer steingutähnlichen Masse, welche von klarem Boraxglas überdeckt wird, in welchem noch annähernd 10 Proc. Niobsäure enthalten sind, die sich bei der Auflösung der Schmelze in heifsem Wasser in amorphen Flocken von schneeweifser Farbe absetzt. Löst man den durch Krystalle opak erscheinenden Theil des Boraxglases gleichfalls in heifsem Wasser, so erhält man einen krystallinischen lockeren Sand von Niobsäurekrystallen, gemengt mit flockiger amorpher Niobsäure, die sich durch Uebergiefsen mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure leicht entfernen läfst, während die krystallisirte erst in der Wärme sehr schwer angegriffen und gelöst wird. In ähnlicher Weise läfst sich auch mittelst einer Borsäureschmelze, deren Lösungsvermögen für Niobsäure zwar viel geringer ist, krystallisirte Niobsäure erhalten. Die gröfsten Krystalle, die aus der Boraxschmelze erhalten wurden, mafsen nahezu 1 cm. Frisch dargestellt sind sie von hellgrauer Farbe, geglüht werden sie schwach hellgelb und durchsichtig. Die Gestaltungsverhältnisse lassen vermuthen, dafs die Krystalle dem regulären System angehören. Es sind Wachsthumsformen, in denen andere Flächen

[1]) Vgl. H. Rose, JB. f. 1858, 151; Marignac, JB. f. 1868, 212. — [2]) Zeitschr. Kryst. 12, 610 bis 615.

als die des Würfels nicht nachgewiesen werden können. Das mittelst Borsäure bei hoher Temperatur dargestellte Product, zeigte sich in mancher Beziehung vom anderen verschieden; zumeist ist es prismatisch, wie quadratisch, mitunter sehr lang und dünn entwickelt; häufig sinkt jedoch die eine bevorzugte Dimension bis zur Gleichheit mit den anderen herab, so dafs auch Würfel entstehen. Das optische Verhalten der Krystalle spricht indessen nicht für das reguläre Krystallsystem. Im polarisirten Licht erkennt man eine starke Einwirkung desselben auf die Substanz, welche ein ziemlich starkes Brechungsvermögen zu haben scheint. Nach dem optischen Verhalten mufste man die Krystalle als rhombische Combinationen dreier Pinakoïde, $0P$, $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, auffassen. Die Analyse der aus Boraxglas dargestellten Krystalle entsprach nicht der reinen Niobsäure, und zwar rührt dies davon her, dafs bei dem lamellaren Aufbau der Krystalle dieselben von der Schmelze in sich aufgenommen haben, wie dies auch bei anderen Schlackenkrystallen häufig der Fall zu sein pflegt. Die Analyse der aus Borsäureglas dargestellten, mehr continuirlichen Krystalle, die morphologisch und optisch als identisch mit den andern erkannt wurden, ergab die Zusammensetzung der reinen Niobsäure.

G. Krüss und L. F. Nilson[1]) haben die *Erden* und die *Niobsäure des Fergusonits* näher untersucht. Das Mineralpulver wurde durch Schmelzen mit dem vierfachen Gewicht Kaliumhydrosulfat in einer grofsen Platinschale aufgeschlossen, die Schmelze in hohen Glascylindern mit Wasser ausgelaugt und decantirt, bis Ammoniak im Waschwasser keinen Niederschlag mehr gab. Der unlösliche Niederschlag enthielt die Hauptmenge der Metallsäuren. Die Lösung wurde mit überschüssigem Ammoniak gefällt, das entstandene Hydrat auf Leinwandtüchern mit heifsem Wasser so lange gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser keine merkbare alkalische Reaction zeigte, in Salpetersäure gelöst und die Lösung mehrere Tage unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, wobei ein Niederschlag der in Lösung gegangenen Metallsäuren eintrat, die mit den zuerst

[1]) Ber. 1887, 1676 bis 1690.

gewonnenen vereinigt wurden. Auf diese Weise wurden die sauren und basischen Bestandtheile der Hauptsache nach von einander getrennt. Zur weiteren Verarbeitung der seltenen Erden des Fergusonits wurde die klare, noch überschüssige Salpetersäure enthaltende Lösung der Erden mit Oxalsäure ausgefällt, der Niederschlag eisenfrei gewaschen, die Oxalate getrocknet, geglüht und das entstandene Gemisch der Erden mit Wasser ausgekocht, um es von Alkalicarbonaten zu befreien. Die rohe Erde wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung abgedampft, bis ihr Gewicht das doppelte der Erde beträgt und der zu einer glasigen, durchsichtigen Masse erstarrende Rückstand mit kochendem Wasser behandelt, wobei theils eine Lösung, theils ein Niederschlag basischer Nitrate erhalten wurde. Der Niederschlag, welcher nur die schwächsten Basen Cer- und Thorerde enthalten konnte, liefs charakteristisch die Gegenwart von *Cer* erkennen, dagegen konnte keine Spur von Thorerde nachgewiesen werden. Eine Molekulargewichtsbestimmung (durch Ueberführung in das neutrale wasserfreie Sulfat) der in Lösung befindlichen stärkeren Basen ergab RO = 89,9, woraus, da Scandinerde im Fergusonit sich nicht vorfindet, mit Sicherheit auf die Anwesenheit von *Yttererde* als Hauptbestandtheil des Fergusonits geschlossen werden kann. Um die Anwesenheit der übrigen Erden nachzuweisen, wurden die Nitratlösungen mehrmals stark abgedampft, die jedesmal durch Auskochen mit Wasser erhaltenen basischen Nitrate wieder in Salpetersäure gelöst und von Neuem derselben Behandlung unterworfen. Die Bestimmung der Wellenlänge für die Absorptionsstreifen, welche in den Spectren der Lösungen der einzelnen Fractionen zu beobachten waren, zeigte, dafs auch *Erbium*, *Samarium*, *Thulium*, die *verschiedenen Componenten des Didyms*, sowie auch die Soret'sche *Erde* X [1]) vorhanden war. Die letzte oder zwölfte Fraction der betreffenden Nitratlösungen war beinahe farblos und konnte aufser Ytterbin- auch noch Scandinerde enthalten. Zur Prüfung der Lösung auf diese beiden Erden wurde sie abgedampft und in neutrales Sulfat übergeführt. Die

[1]) JB. f. 1879, 246; nach Clève Holminerde, JB. f. 1880, 304.

wässerige Lösung desselben gab mit Kaliumsulfat keinen Niederschlag, woraus sich die Abwesenheit des Scandiums ergiebt. Um das Ytterbium nachzuweisen, wurde die Sulfatlösung mit Ammoniak gefällt, das Hydrat ausgewaschen, nach dem Lösen in Salzsäure wieder mit Ammoniak gefällt, ausgewaschen, wieder in das Chlorid verwandelt, und dieses nach dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff durch reine Oxalsäure gefällt. Die aus dem Oxalat dargestellte reine Erde ergab beim Ueberführen in das Sulfat ein Atomgewicht R = 171,9, das dem des *Ytterbiums* Yb = 173 sehr nahe kommt. — Die *Metallsäuren des Fergusonits* wurden nach der von Marignac[1]) angegebenen Methode gereinigt. Um sie von basischen Bestandtheilen zu befreien, wurden sie mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, zum Ausziehen von Zinn- und Wolframsäure mit Ammoniak neutralisirt, sowie mit einem grofsen Ueberschufs von Schwefelammonium auf dem Wasserbade bei gelinder Hitze längere Zeit digerirt und ausgewaschen. Die rückständigen Säuren waren indessen von ausgeschiedenen Schwefelmetallen grau gefärbt, weshalb sie nochmals mit verdünnter Salzsäure erhitzt wurden. Durch diese Behandlung konnten sie so fein vertheilt werden, dafs es nicht mehr möglich war, dieselben durch Decantiren mit Wasser zu waschen. Erst nachdem man das Ganze eingetrocknet hatte, liefsen sich die Mineralsäuren auf dem Saugfilter vollständig mit Wasser auswaschen. Die so gereinigten Säuren lösten sich leicht in concentrirter Flufssäure bis auf einen unbedeutenden Rückstand, welcher aus den Fluoriden der den Säuren noch anhaftenden Erden bestand. Nachdem Sie diesen Rückstand abfiltrirt und die Lösung etwas erhitzt hatten, schieden sich auf Zusatz von saurem Fluorkalium neben viel Kieselfluorkalium auch die schwerlöslichen *Titan-* und *Tantaldoppelfluoride* aus, während *Niobfluorid* in der Lösung zurückblieb. Nach längerem Waschen wurde der Niederschlag mit Schwefelsäure abgetrieben, bis der Rückstand bei Rothgluth eine klare gelbe, leichtflüssige Schmelze gab, wodurch alles Siliciumfluorid wieder entfernt wurde. Beim Auslaugen mit

[1]) JB. f. 1865, 200.

kaltem Wasser lieferte die Schmelze eine sehr unbedeutende Quantität einer unlöslichen Säure, während die Lösung eine mit Ammoniak fällbare Säure in bedeutend gröfserer Menge enthielt. Ausgewaschen und in Flufssäure gelöst, gab die erstere beim Zusatz von wenig saurem Fluorkalium das in feinen spitzen Nadeln krystallisirende Kaliumtantalfluorid, die letztere dagegen das entsprechende charakteristische Titansalz, dem jedoch noch ziemlich viel Tantaldoppelfluorid beigemengt war. Die Menge der *Tantalsäure* in dem untersuchten Fergusonit ist jedoch im Ganzen sehr unbedeutend; weit gröfser ist der Gehalt an *Titansäure*, überwiegend tritt jedenfalls die *Niobsäure* auf. Um sowohl Tantal als auch alles Silicium möglichst vollständig aus der Fluoridlösung zu entfernen, fügt man noch hinreichend saures Fluorkalium hinzu und läfst das Ganze einige Tage stehen; die abgeschiedene kleine Salzmenge wurde abfiltrirt und das klare Filtrat mit saurer Fluorkaliumlösung in mehreren Portionen gesättigt. Nach Hinzufügen einer solchen Portion dampften Sie die Flüssigkeit bis zur Bildung einer Krystallhaut ein, krystallisirten die ausgeschiedenen Krystalle zwei- bis dreimal aus Wasser um und fügten die Mutterlaugen der ursprünglichen Fluoridlösung hinzu. So wurden 13 verschiedene Fractionen erhalten, deren Aussehen darauf hinwies, dafs sich das von Marignac[1]) beobachtete sogenannte *normale Kaliumnioboxyfluorid*, $2KF.NbOF_3.H_2O$, darin vorfand. Die Analyse dieser Kaliumdoppelfluoride wurde folgendermafsen ausgeführt. Das in etwas Wasser gelöste Salz wurde in einem Platintiegel mit reiner Schwefelsäure verdampft, bis keine Schwefelsäure mehr entwich, ohne jedoch den Tiegel direct zum Glühen zu erhitzen, der Tiegelinhalt mit Wasser digerirt und die Flüssigkeit durch ein Filter decantirt, die Säure durch Decantiren und zuletzt auf dem Filter mit kochendem Wasser ausgewaschen. Durch Verdampfen des Filtrats und Waschwassers erhält man das Kaliumsulfat. Die aus diesen Analysen und dem Verhältnifs $2K_2SO_4 : R_2O_5$ berechneten Atomgewichte von $\breve{R}$ ergaben, dafs das Atomgewicht in den ersten acht

1) JB. f. 1865, 203.

Krystallisationen von 89,3 zunimmt bis 117,8, um dann plötzlich wieder auf die Zahl 90 zu sinken und in den allerletzten Fractionen noch viel kleiner auszufallen. Daraus ergab sich, dafs das Niobium in den gewonnenen Doppelfluoriden mit zwei Stoffen gemengt vorkommt, von welchen der eine ein niedrigeres, der andere dagegen ein höheres Atomgewicht als Nb = 94 besitzt. Es liefs sich leicht nachweisen, dafs die Substanz mit niederem Atomgewicht identisch mit Titan war. Bezüglich der Substanz, welche die gefundenen Atomgewichtszahlen für Niob über 94 auf 117,8 erhöhte, so halten Sie es für möglich, dafs dieselbe Tantal sei, wenn gleich die Löslichkeitsverhältnisse, sowie die Untersuchung des Funkenspectrums keine sicheren Anhaltspunkte in dieser Beziehung gestatteten. Zur Darstellung von reiner *Niobsäure* aus dem Fergusonit mufsten sie daher ein anderes Verfahren einschlagen. Dasselbe gründet sich auf die Beobachtung, dafs die wässerigen Lösungen der genannten Doppelfluoride bei längerem Kochen unter Ersatz des verdampfenden Wassers einen mikrokrystallinischen Niederschlag ausscheiden, der in der Flüssigkeit ganz unlöslich ist, sich leicht absetzt und mit Wasser sich waschen läfst. Giefst man die Flüssigkeit nach 12 stündigem Kochen vom Niederschlag ab, so scheidet sich bei weiterem Kochen nichts mehr ab, dampft man dagegen zur Krystallisation ein, entfernt die Mutterlauge und kocht die wässerige Lösung der ausgeschiedenen und durch Decantiren gereinigten Krystalle des Fluoroxyniobats, so erhält man abermals eine Ausscheidung des unlöslichen Salzes. Dasselbe bildet getrocknet ein zartes weifses Pulver, das sich unter dem Mikroskop deutlich krystallinisch erweist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel eines neuen *Niobdioxyfluorids* $2KF . 3NbO_2F$. Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dafs nicht nur die Lösung des Tantaldoppelfluorids, sondern auch die des Kaliumnioboxyfluorids beim Kochen unter Abscheidung einer unlöslichen Verbindung zerlegt wird. Aus dem Umstande, dafs das Tantaldoppelfluorid leichter zerlegt wird, sollte man annehmen, dafs, wenn die das Niobsalz verunreinigende Substanz von höherem Atomgewicht Tantal gewesen wäre, dasselbe sich in den ersten Krystallisationen befunden hätte. Nun erwiesen

sich aber gerade die aus den ersten Krystallisationen durch Kochen abgeschiedenen unlöslichen Niederschläge als völlig tantalfrei, so dafs die Steigerung des Atomgewichtes in den Fractionen 5 bis 8 möglicherweise auch von einem anderen Elemente als von Tantal herrühren könnte.

A. Cossa[1]) hat die Zusammensetzung des *Columbits* von Craveggia im Val Vigezzo ermittelt. Die Krystalle waren schwarz mit mäfsig starkem Metallglanz und hatten das spec. Gewicht 5,67. Sie verloren beim Glühen nichts an Gewicht und waren unschmelzbar. Die Analyse ergab:

$Nb_2O_5 + Ta_2O_5$	FeO	MnO	SnO_2	CaO	MgO
78,52	9,84	8,98	0,23	1,17	Spuren.

Die Menge der *Tantalsäure* betrug etwa 17 Proc. des Columbits, Cer- und Yttererde, sowie Titan- und Wolframsäure konnten nicht nachgewiesen werden.

Jar. Formánek[2]) hat die *Löslichkeit von Bleichlorid in Quecksilberchloridlösungen* bestimmt. Dieselbe ist viel gröfser als in Wasser, doch beruht dies anscheinend nicht auf der Bildung von Doppelsalzen, wenigstens gelang die Darstellung von solchen nicht. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,9712 Thle. Bleichlorid. Die Löslichkeit bei derselben Temperatur in einer Quecksilberchloridlösung von verschiedener Stärke ergiebt sich aus folgender Tabelle:

$HgCl_2$-Menge in 100 ccm	Menge des gelösten Bleichlorids	Nach Abzug des vom Wasser allein gelösten	Auf 100 g Quecksilberchlorid berechnet
4 g	1,8972	0,9350	23,37
2 „	1,4874	0,5208	26,04
1 „	1,2272	0,2600	26,00
0,5 „	1,0808	0,1134	22,68
0,25 „	1,0192	0,0500	20,00
0,125 „	0,9926	0,0226	18,08

Silberchlorid ist in Quecksilberchloridlösungen unlöslich.

G. André[3]) hat die *Einwirkung des Quecksilberoxyds* auf einige gelöste *Chlormetalle* untersucht. Bei der Einwirkung auf

[1]) Gazz. chim. ital. 17, 31 bis 37; Rendic. R. Acad. Lincei 3, 111. — [2]) Chem. Centr. 1887, 270; Ausz. aus Listy chem. 11, 87. — [3]) Compt. rend. 104, 431.

Chlorcalcium erhält man die schon von Klinger[1]) beschriebene *Verbindung* $CaCl_2 . 2HgO . 4H_2O$. Giefst man die Lösung des Quecksilberoxyds in siedender concentrirter Chlorcalciumlösung in einen grofsen Ueberschufs von Wasser, so erhält man einen ziegelrothen Niederschlag von *Quecksilberoxychlorid*, $HgCl_2 . 3HgO$. Löst man einen Ueberschufs von gelbem Quecksilberoxyd in einer kalt gesättigten Lösung von Chlorbaryum durch längeres Kochen auf, so scheidet sich aus der filtrirten Lösung nach dem Erkalten ein Haufwerk feiner Nadeln von *basischem Quecksilberbaryumchlorid*, $BaCl_2 . HgO . 6H_2O$, ab. Dieselben werden beim Behandeln mit Wasser gelb, verlieren bei 100° nahezu 5 Mol. Wasser, den Rest bei 150°. Das rothe Oxyd giebt mit Chlorbaryum dieselbe Verbindung, mit kaltem Wasser behandelt, scheidet sich jedoch das rothe Oxyd ab. Mit einer gesättigten Chlorstrontiumlösung erhält man das analog zusammengesetzte *bas Quecksilberstrontiumchlorid*, $SrCl_2 . HgO . 6H_2O$. Die Krystalle sind länger und weniger fein als die der Baryumverbindung; bei 100° verlieren sie 3 Mol. Wasser, den Rest bei 130°. Mit rothem Quecksilberoxyd gewinnt man dieselben Krystalle, welche beim Behandeln mit kaltem Wasser gelb werden. Auch in Chlormagnesiumlösung löst sich das Quecksilberoxyd auf, man erhält jedoch beim Erkalten keine krystallinische Abscheidung; beim Eintragen in viel kaltes Wasser wird ein amorpher weifser Niederschlag eines *Oxychlorids des Quecksilbers*, $2HgCl_2 . 3HgO$, erhalten.

K. Thümmel[2]) hat das *Verhalten des Quecksilberchlorids gegen Ammoniumdicarbonat* untersucht. Der entstehende flockige weifse Niederschlag ist dem officinellen *weifsen Präcipitat* ähnlich, unterscheidet sich jedoch wesentlich vom letzteren beim Behandeln mit Wasser. Wird weifses Präcipitat mit Wasser gekocht, so entweicht reichlich Ammoniak und es hinterbleibt ein schweres gelbes Pulver, das von Kane[3]) als $HgO . NH_2HgCl$ zusammengesetzt gefunden worden ist. Werden dagegen die aus ammonhaltigem Natriumdicarbonat oder primärem Ammoniumcarbonat erhaltenen Niederschläge mit Wasser gekocht, so färben

[1]) JB. f. 1883, 389. — [2]) Arch. Pharm. [3] 25, 245. — [3]) Pogg. Ann. 42, 367.

sie sich wohl etwas lebhafter gelb, allein es entwickelt sich kein Ammoniak. Auch sind die beiden Niederschläge lichtempfindlich und werden schon im zerstreuten Lichte bald grau. Dieselben werden ferner durch Digestion mit Salmiaklösung leicht in weifses, schmelzbares Präcipitat übergeführt, während das Kane'sche gelbe Pulver auch bei längerer Behandlung mit Salmiak gelb bleibt. Die Analyse der beiden Niederschläge ergab, dafs es Verbindungen sind von *Quecksilberoxychlorid* mit *Quecksilberammoniumchlorid*. Der mit ammonhaltigem Natriumdicarbonat erhaltene entsprach der Formel $3HgO . HgCl_2 . NH_2HgCl$, der mit Ammoniumdicarbonat dargestellte der Formel $HgO.HgCl_2.2 NH_2HgCl$.

A. Stromann[1]) erhielt durch Erhitzen einer oxydfreien Lösung von Mercuronitrat mit überschüssigem Jod zum Sieden und Abgiessen der heifsen Lösung beim Erkalten im Dunkeln gelbe, diamantglänzende, durchscheinende, tetragonale Blättchen von *Quecksilberjodür*. Dieselbe Verbindung in kleineren Flittern erhielt Er auch beim Versetzen einer gesättigten Mercuronitratlösung mit einer mäfsig concentrirten Lösung von Jod in Alkohol in der Kälte. Bei rascherem Zusetzen entstand ein gelber flockiger Niederschlag, der ebenfalls reines Quecksilberjodür war. Die Umsetzung erfolgt im Wesentlichen nach der Gleichung $2 Hg_2(NO_3)_2 + J_2 = Hg_2J_2 + 2 Hg(NO_3)_2$. Beim Erhitzen erleidet das Quecksilberjodür den umgekehrten Farbenwechsel wie das Quecksilberjodid. Die gelbe Farbe geht in roth über. Während aber Yvon[2]) für das sublimirte Quecksilberjodür als Anfangstemperatur der Rothfärbung 70° angiebt, beobachtete Er einen ganz allmählichen Uebergang von hellgelb in dunkelgelb, orange und granatroth, ohne für das Auftreten der verschiedenen Farben bestimmte Temperaturen angeben zu können. Läfst man erkalten, so treten die Farben in umgekehrter Reihenfolge wieder auf. Bei 100° war die Farbe immer noch rein gelb. Bei allmählicher Steigerung der Temperatur begann die Sublimation stets zwischen 110° und 120°, während Yvon 190° angiebt. Den Schmelzpunkt fand Er über-

[1]) Ber. 1887, 2818. — [2]) JB. f. 1873, 287.

einstimmend mit Diesem bei 290°, doch tritt hierbei eine Zersetzung ein. Gegen Säuren und Lösungsmittel verhält sich das krystallisirte Quecksilberjodür wie das gefällte. Ammoniak und ätzende Alkalien färben das Salz grünlich, beim Erhitzen schwarz, unter Bildung der betreffenden Alkalijodide. Der schwarze Rückstand löst sich theilweise in heifser Salzsäure unter Zurücklassung von Quecksilberkügelchen. Jodkalium färbt ebenfalls in der Kälte grün, beim Erwärmen schwarz. Hierauf beruht auch die irrige Angabe, dafs Quecksilberjodür eine grüne Farbe habe. Fällt man eine *Mercuronitrat*lösung mit Jodkalinm, so wird allerdings durch das überschüssige Jodkalium das Jodür grün gefärbt. Löst man dagegen Jodkalium in wenig Wasser, und fügt rasch überschüssige verdünnte Mercuronitratlösung hinzu, so erhält man einen gelben Niederschlag von reinem Quecksilberjodür. Das gefällte Quecksilberjodür ist noch empfindlicher gegen Licht als das krystallisirte. Es wird schon im zerstreuten Licht in kurzer Zeit schwarz. *Quecksilberbromür*, Hg_2Br_2, bildet sich in analoger Weise beim Schütteln von Mercuronitratlösung mit Brom. Es entsteht ein weifser Niederschlag, der unter dem Mikroskop als ein Conglomerat kleiner tetragonaler Blättchen erscheint. Derselbe löst sich in überschüssiger Mercuronitratlösung beim Erhitzen auf, und scheidet sich beim Erkalten in rein weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen aus. Alkoholische Bromlösung sowie Bromwasser fällen ebenfalls Bromür, letzteres bei vorsichtigem Zusatz in Form kleiner Krystallflitter. Sie sind weniger lichtempfindlich als die Quecksilberjodürkrystalle, werden aber im directen Sonnenlicht wenigstens theilweise zersetzt. Die Umsetzung findet, wie nachgewiesen wurde, gemäfs der Gleichung: $2 Hg_2(NO_3)_2 + Br_2 = Hg_2Br_2 + 2 Hg(NO_3)_2$, statt. Das Quecksilberbromür sublimirt zwischen 340 bis 500° [1]) unzersetzt. Verdünnte und concentrirte heifse Salzsäure schwärzen das krystallisirte Bromür und scheiden bei

---

[1]) Im Original steht 340 bis 350°; aus der angefügten Bemerkung, dass die Temperatur 340° mit dem Thermometer, die von 500° mit Benutzung des Schmelzpunktes des Chlorbleis (501°) bestimmt wurde, scheint jedoch hervorzugehen, dass die Angabe 340° bis 500° die richtige ist.

längerem Erhitzen Quecksilberkügelchen ab. Heifse, concentrirte Schwefelsäure löst vollständig unter Entwickelung von Schwefeldioxyd. Rauchende Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht löst erst bei längerem Erhitzen; Ammoniak und Alkalien schwärzen die Verbindung unter Bildung der entsprechenden Alkalibromide. Der schwarze Rückstand wird von Säuren zum Theil gelöst. Das durch Bromkalium gefällte Quecksilberbromür löst sich auch in heifser Mercuronitratlösung und krystallisirt beim Erkalten ebenfalls in tetragonalen Blättchen.

G. vom Rath[1]) hat eine Anzahl von Ulrich bei der Elektrolyse erhaltener *Silberkrystalle* krystallographisch untersucht, und an denselben, aufser den bis jetzt nicht beschriebenen Pyramidenoctaëder $^5/_2$ O (520) und Hexakisoctaëder 7 O $^7/_5$ (751), noch folgende Formen O (111), ∞ O ∞ (100), ∞ O (110), 2 O 2 (211), 3 O (331), $^3/_2$ O (332) beobachtet, dagegen das an Silber so häufig beobachtete Ikositetraëder 3 O 3 (311), sowie die Pyramidenwürfel ∞ O 4 (410), ∞ O 3 (310), ∞ O $^5/_2$ (520), ∞ O $^7/_4$ (740) nicht nachzuweisen vermocht.

J. Scully[2]) hat eine ausführliche Untersuchung über den Einflufs kleiner Mengen *Wismuth* auf die Dehnbarkeit des *Silbers* ausgeführt. Feinsilber, mit nur $^1/_{1000}$ Wismuth legirt, hat seine Dehnbarkeit schon merkbar eingebüfst; $^1/_{100}$ Wismuth genügt, um Feinsilber oder Legirungen mit Kupfer bis herunter zu 906 Feingehalt ausnehmend brüchig zu machen. Feinsilber, mit kleinen Mengen Wismuth legirt, oder Silber-Kupferlegirungen bis zu 980 Feingehalt, haben die bemerkenswerthe Eigenschaft, nach dem Schmelzen rasch abgekühlt, dehnbarer zu sein, als wenn man sie langsam erkalten läfst.

Nach W. Gowland und Yoshimasa Koga[3]) ist das aus wismuthhaltigem Kupfer durch Absaigern und durch darauf folgende Cupellation mit silberhaltigem Blei erhaltene *Silber* stets *wismuthhaltig*. Ein derartiges Silber ist brüchig, selbst wenn es nur kleine Mengen von Wismuth enthält. Die aus solchem Silber gegossenen Barren sind jedoch nicht gleichförmig durch ihre ganze Masse zusammengesetzt, vielmehr sind die Theile,

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 545 bis 551. — [2]) Chem. News 56, 224, 232, 247. — [3]) Chem. Soc. J. 51, 410.

welche am längsten flüssig geblieben waren, reicher an Silber als die anderen. Wenn Münzbarren von $^{900}/_{1000}$ Feinheit dargestellt werden sollen, können dieselben bei einem Wismuthgehalt nicht ohne besondere Behandlung ausgerollt werden, und selbst dann sind sie hart und unzweckmäfsig für das Münzwesen.

H. Le Chatelier[1]) hat die *Oxydation des Silbers* näher untersucht. Dieselbe entwickelt nach Thomsen eine erhebliche *Wärme*menge (14 cal. für eine Mol. Sauerstoff), daher müfste diese Oxydation freiwillig stattfinden, wie es bei anderen Metallen eintritt; thatsächlich hat man sie jedoch bis jetzt nicht erzielen können. Aus der latenten Wärme L der Dissociation des Silberoxyds berechnet Er nach der Formel $L/T = 0{,}023$ ($L = 14$ cal.) die Temperatur, bei welcher der Druck der Dissociation dem Atmosphärendruck gleich ist, $t = T - 273 = 327^0$, mit einer Unsicherheit von $\pm 60^0$. Diese Folgerung aus der Theorie braucht durch den Versuch nicht unmittelbar bestätigt zu werden, weil nicht jede mögliche chemische Reaction mit Nothwendigkeit eintritt; dies geschieht erst von einer bestimmten Minimaltemperatur ab, welche von einem System zum anderen sehr verschieden sich erweist. Die unmittelbare Oxydation des Silbers könnte erst bei einer Temperatur möglich werden, welche oberhalb der berechneten liegt. Dies würde erklären, warum es nie gelungen ist, das Silber unter Atmosphärendruck zu oxydiren. Gewisse Theorien des chemischen Gleichgewichts führen zu der Annahme, dafs für zwei inverse Vorgänge diese nothwendige Minimaltemperatur die gleiche ist, dafs z. B. die Oxydation des Silbers und die Zersetzung des Silberoxyds gleichzeitig möglich werden. Nun weifs man, dafs das Silberoxyd bei 250° zu zerfallen beginnt; oberhalb dieser Temperatur, bei 300° etwa, müfste man versuchen, das Silber zu oxydiren. In dieser Absicht hatte Er in eine starkwandige Glasröhre vollkommen reines Silber und, durch einen Pfropf von Glaswolle davon getrennt, eine bestimmte Menge Kaliumpermanganat, welches den nöthigen Sauerstoff liefern sollte, eingeschlossen.

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 516; Bull. soc. chim. [2] 48, 342.

Unter diesen Umständen findet die Oxydation des Silbers sehr deutlich bei 300° statt, sobald der Druck des entwickelten Sauerstoffs 15 atm. übersteigt. Die Menge des oxydirten Metalls wächst mit der Zeit während einiger Tage, es ist jedoch nicht möglich, dieselbe vollständig zu machen. Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dafs das Silber wie die übrigen Metalle unmittelbar oxydirt wird und dafs es in dieser Beziehung keine Ausnahme bildet. Die Zahl, 15 atm. bei 300°, ist eine obere Grenze der *Dissociationsspannung* des *Silberoxyds* bei dieser Temperatur. Bei einem Versuch, diesen Werth durch directe Zersetzung des Silberoxyds zu prüfen, ergab sich, dafs dieser Vorgang äufserst langsam erfolgt. Der Druck wuchs andauernd während dreier Tage, um schliefslich bei etwa 10 atm. constant zu werden. Der richtige Werth des gesuchten Druckes liegt daher zwischen 10 und 15 atm. Diese Zahl ist viel höher, als die, welche durch die oben ausgeführte Rechnung vorausgesagt wird. Setzt man die Richtigkeit des von Ihm ausgesprochenen Gesetzes voraus, so wird man zu dem Schlufs geführt, dafs die *latente Wärme* der Dissociation des Silberoxyds von Thomsen (S. 583) um 15 bis 30 Proc. ihres Werthes zu hoch bestimmt worden ist. Die Langsamkeit der Reactionen beim Silberoxyd läfst voraussehen, dafs die Temperatur seiner schnellen Zersetzung bedeutend viel höher liegen muss, als die seiner Dissociation unter Atmosphärendruck, welche sich nach den Beobachtungen bei 300° zwischen 150 und 200° berechnet. Er hat gefunden, dafs diese Temperatur der schnellen Zersetzung zwischen 400 und 450° liegt, was einen Unterschied von etwa 250° zwischen den entsprechenden Temperaturen ergiebt, der also viel gröfser ist, als gewöhnlich beobachtet wird. Die hier entwickelten Betrachtungen sind in gleicher Weise auf jedes andere Metall anwendbar, welches ebenso wenig oxydirbar ist und dessen Oxyd durch die Wärme zerlegt werden kann. Er ist überzeugt, dafs man unter geeigneten Bedingungen des Druckes und der Temperatur z. B. das *Platin* auch unmittelbar oxydiren kann. Nur ist der Versuch viel schwieriger auszuführen, weil derselbe bei einer viel höheren Temperatur, etwa bei 1000°, angestellt werden müfste.

G. H. Bailey und G. J. Fowler[1]) haben das *Silbersuboxyd* nach Wöhler's Methode darzustellen versucht, jedoch ohne Erfolg. Sie bestätigten die Angabe von Newbury[2]), dafs beim Erhitzen von *citronsaurem Silber* im Wasserstoffstrom Kohlensäure entweicht, und dafs das erhaltene Product bezüglich seiner Zusammensetzung von der Dauer des Reductionsprocesses abhängt. Die beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser resultirende, portweinrothe Lösung scheint ihr Aussehen einem sehr fein vertheilten, suspendirten Körper zu verdanken, und es ist wahrscheinlich, dafs der daraus durch Fällen mit Kalilauge resultirende Niederschlag aus einem Gemenge von Silberoxyd mit metallischem Silber bestand. Auch das nach der Methode von Faraday, durch Stehenlassen einer ammonikalischen Silberlösung an der Luft sich ausscheidende und für ein Suboxyd gehaltene Product, ist ein verändertes Silberoxyd, welches noch eine kleine Menge von Knallsilber enthält.

G. H. Bailey[3]) kritisirt die Abhandlung von O. von der Pfordten[4]) und hebt die Schwierigkeit hervor, angesichts des Vorhandenseins von metallischem Silber und mechanisch zurückgehaltenem Sauerstoff einen zuverlässigen Nachweis von dem homogenen Charakter des *Silbersuboxyds* zu geben.

W. Muthmann[5]) hat die von Rautenberg[6]) aus *wolframsaurem*, *molybdänsaurem* und *chromsaurem Silber* dargestellten krystallisirten Körper, welche auf die Zusammensetzung $Ag_4R_2O_7$ stimmten, und welche daher die Existenz von *Silberoxydulverbindungen*[7]) zu bestätigen schienen, näher untersucht und nachgewiesen, dafs Rautenberg Gemische von Oxydsalz und Metall unter den Händen hatte. Leitet man durch die ammoniakalische und auf 90° erwärmte Lösung von *Silbermolybdat* einige Stunden lang Wasserstoff, so erhält man ein schwarzes krystallinisches Pulver, in dem deutlich Octaëder zu erkennen waren. Unter dem

[1]) Chem. Soc. J. 51, 416. — [2]) JB. f. 1886, 481. — [3]) Chem. News 55, 263. — [4]) JB. f. 1885, 565 und dieser JB. S. 588. — [5]) Ber. 1887, 983. — [6]) JB. f. 1860, 199. — [7]) Vgl. Pillitz, JB. f. 1882, 358, Newbury, JB. f. 1886, 481; von der Pfordten, JB. f. 1885, 565 und dieser JB. S. 588; Bailey u. Towler, oben.

Mikroskope konnte man jedoch constatiren, dafs eine mit schwarzen Partikelchen durchsetzte, durchsichtige Substanz vorlag; setzte Er einen Tropfen Ammoniak hinzu, so gingen die durchsichtigen Octaëder, welche aus unverändertem Oxydsalz bestanden, welches sich, wie schon Debray[1]) nachgewiesen hat, wieder ausscheidet, wenn die ammoniakalische Lösung durch Verdunsten ihr Ammoniak verliert, wieder in Lösung, während die schwarzen Theilchen zurückblieben. Dieselben bestanden aus metallischem Silber. Ganz gleiche Resultate ergaben die Versuche mit *wolframs.* und *chroms. Silber*. In beiden Fällen entstand metallisches Silber, wenn genügend Ammoniak zugegen war, um das Oxydsalz in Lösung zu erhalten, dagegen ein Gemisch von Silber und Oxydsalz, wenn beim Unterbrechen der Operation alles Ammoniak aus der Lösung vertrieben war. Der Umstand, dafs die Analysen genau auf $Ag_4Mo_2O_7$ u. s. w. stimmen, läfst sich dadurch erklären, dafs das normale Molybdat, Ag_2MoO_4, nur wenig von dem vermeintlichen $Ag_4Mo_2O_7$ in der procentischen Zusammensetzung abweicht, um so weniger als der Rautenberg'sche Körper (l. c.) eine geringe Menge Silber beigemengt enthielt. Bezüglich der *Reduction des Silbercitrats* machte Er noch folgende Angaben. Beim Erhitzen von reinem Silbercitrat auf 108° findet eine heftige Reaction statt. Das Salz verwandelt sich unter beträchtlicher Volumvergröfserung in eine poröse graue Masse, welche beim Reiben im Achatmörser Metallglanz annimmt, und keine rothe Lösung giebt. Erhitzt man in einem indifferenten Gase auf Wasserbadtemperatur, so tritt eine Veränderung selbst nach sechsstündigem Erhitzen nicht ein. Leitet man dagegen bei 100° Wasserstoff über das Citrat, so wird es allmählich reducirt unter Erscheinungen, die ganz mit den von Newbury[2]) angegebenen übereinstimmen. Es gelang Ihm, durch Behandeln des Reductionsproductes mit Ammoniak eine rothe Lösung in möglichst concentrirtem Zustande zu erhalten, während sonst alle vermeintlichen Silberoxydulsalze durch Ammoniak in Metall und Oxydsalz zerlegt werden. Die intensiv roth gefärbte, schwach fluorescirende Flüssigkeit wird durch Zusatz eines indifferenten Salzes, wie Kaliumnitrat, Natriumsulfat,

---

[1]) JB. f. 1868, 221. — [2]) JB. f. 1886, 481.

Natriumacetat sofort entfärbt, indem sich ein schwarzer Körper niederschlägt, der aus *metallischem Silber* besteht. Setzte Er die Salpeterlösung allmählich hinzu, so veränderte sich zunächst die Farbe der Flüssigkeit, sie wurde gelblich, bekam dann einen Stich ins Grüne und liefs schliefslich unter vollständiger Entfärbung Metall fallen. Zuweilen erhält man von vornherein keine rothe, sondern eine grüne Lösung, wenn man wenig Ammoniak zusetzt und dann schnell mit Wasser verdünnt. Die so erhaltene grasgrüne Lösung wird durch Zusatz von Salzen genau ebenso wie die obige rothe unter Abscheidung von metallischem Silber entfärbt. Beiden Lösungen wird durch Thierkohle die färbende Substanz entzogen. Der Dialyse unterworfen, ging von der färbenden Substanz keine Spur durch die Membran, wohl aber eine bedeutende Menge von Oxydsalz und Ammoniak. Die so gereinigte rothe Lösung war in gewissem Sinne viel beständiger geworden und hielt sich mehrere Monate im verschlossenen Gefäfs unverändert. Dafs die Farbe indefs von einem suspendirten nicht gelösten Körper herrührt, beweist der Versuch, wonach beim Vermischen der Lösung mit Gummilösung der färbende Körper mit dem Gummi auf Zusatz von Alkohol niedergeschlagen wird. Auch beim Gefrieren der Lösung wird das darin enthaltene Silber in äufserst feinpulverigem Zustande abgeschieden. Es resultirt nach dem Aufthauen eine Flüssigkeit, die völlig schwarz und undurchsichtig war. Diese Versuche beweisen, dafs das *metallische Silber* in scheinbar gelöstem Zustande erhalten werden kann, wie denn auch nach den Beobachtungen von Loew[1]) das Silber aus den ammoniakalischen Lösungen seiner Oxydsalze in Verbindung mit Eiweifsstoffen in einem eigenthümlichen molekularen Zustande abgeschieden werden kann, die den Flüssigkeiten eine rothe oder grüne Farbe verleiht. Das *Silber* befindet sich in einem colloïdalen Zustande, in welchen auch andere unlösliche Körper, z. B. Eisenhydroxyd, Metallsulfide, Selen etc., sich versetzen lassen. Die *Existenz der Silberoxydulverbindungen* dürfte somit bis auf Weiteres nicht mehr anzunehmen sein.

---

[1]) JB. f. 1883, 1374.

E. Drechsel[1]) theilte in Bezug auf obige Mittheilungen folgende Beobachtung mit. Läfst man eine *mit Pepton versetzte ammoniakalische Silberlösung* längere Zeit stehen, so färbt sich dieselbe allmählich tief dunkel portweinroth, wie die Lösung des sogenannten *Silberoxyduls*, sie wird aber allmählich ohne Abscheidung eines Niederschlages wieder völlig farblos, wenn man einen Strom ozonisirter Luft hindurchsaugt. Es wäre nun einigermafsen auffallend, dafs, wenn metallisches Silber in „Lösung“ wäre, dieses unter den angegebenen Umständen bei gewöhnlicher Temperatur wieder zu Silberoxyd oxydirt würde. Andererseits wäre es allerdings auch denkbar, dafs zunächst Silberhyperoxyd entstände und dafs dieses mit dem Ammoniak sich unter Entwickelung von Stickstoff und Bildung von Silberoxyd zersetzte.

O. von der Pfordten[2]) hielt dagegen die Existenz einer *niedrigeren Verbindungsstufe des Silbers* aufrecht und theilte neue Versuche zur Stütze Seiner[3]) Ansicht mit. Bei der Darstellung von Silberoxydulverbindungen verfuhr Er nach zwei verschiedenen Methoden. Zu einer stark verdünnten Lösung von neutralem weinsaurem Alkali kann man eine gewisse Menge von Silbernitrat hinzusetzen, ohne dafs sich *weinsaures Silber* abscheidet, was erst bei Ueberschreitung einer bestimmten Grenze statthat. Giebt man zu der klaren, so erhaltenen Flüssigkeit tropfenweise verdünntes Alkali, so fällt der erste Tropfen eine braune Flocke von Silberoxyd, die sich beim Umrühren wieder klar auflöst. Bei weiterem Zusatz wird die Flüssigkeit gelb, dann röthlich, endlich tiefroth; zugleich trübt sich dieselbe durch Abscheidung eines Körpers, der sich langsam zu Boden senkt. Nach einigen Stunden sitzt am Boden des Gefäfses ein schwarzer Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar und ungefärbt ist. Während dieses Processes reagirt die Flüssigkeit trotz des zugesetzten Alkali's neutral; wird die Lösung alkalisch, so findet man, dafs auch kein Silber mehr in derselben zugegen ist. Aus der Menge des zur Beendigung der Reaction nöthigen Alkali's ergiebt sich, dafs 3 Mol. NaOH auf

---

[1]) Ber. 1887, 1455. — [2]) Ber. 1887, 1458 bis 1474. — [3]) JB. f. 1885, 565.

2 Mol. Silbertartrat einwirken. Das gebildete schwarze Product läſst sich weder filtriren, noch mit reinem Wasser decantiren. Andererseits muſs man für die rasche Beseitigung der Mutterlauge besorgt sein, damit das Präparat sowohl frei von Oxydsalz wird, als auch damit keine weitergehende Reduction stattfindet. Man wendet daher eine neutrale Natriumsulfatlösung zum Waschen an, aus welcher sich das Präparat absetzt. Dieser gereinigte Körper ist nach Ihm jedenfalls das *Silberoxydulsalz* einer *organischen Säure*, wahrscheinlich der *Weinsäure*, aus welchem das Oxydul durch wässerige Alkalilauge abgeschieden werden kann. — Die andere, schon früher benutzte Methode besteht in der Anwendung der phosphorigen Säure. Die Reaction verläuft je nach der Concentration verschieden. Mit verdünnten Lösungen erhält man die Rothfärbung am schönsten, der sich absetzende Niederschlag ist jedoch von sehr geringer Menge. Bei gröſserer Concentration fällt zuerst eine geringe Menge Silbernitrits, aus welchem sich dann beim Stehen braune bis schwarze Körper bilden und absetzen. Dabei entstehen zwei Substanzen, von denen sich die eine in Ammoniak mit rother Farbe auflöst; dieselbe bildet sich in gröſserer Menge, wenn man wenig phosphorige Säure anwendet. Der andere Körper ist in Ammoniak völlig unlöslich; aus ihm läſst sich am besten das Oxydul gewinnen. Aus einer ammoniakalischen Silberlösung fallen dieselben Producte und zwar bei einiger Concentration in gröſserer Menge aus; die in saurer Lösung entstehenden sind zwar bei kurzer Einwirkung metallfrei, beim Stehenlassen oder wiederholtem Versetzen mit dem Reductionsmittel wird jedoch stets Metall gebildet. Bei der Reaction in ammoniakalischer Lösung beobachtet man keine Rothfärbung der Flüssigkeit, es fällt zuerst eine kleine Menge weiſsen phosphorigsauren Silberoxyds aus, das sich scheinbar in dunkle Körper umsetzt. Praktisch verfährt man am besten so: 10 g Silbernitrat werden in 20 ccm Wasser gelöst und danach unter Umschütteln nur so viel Ammoniak zugesetzt, daſs eben eine klare Lösung entsteht, welche man mit Wasser abkühlt. Nun tropft man langsam unter Umschütteln 4 ccm einer phosphorigen Säure ein, die man durch Auflösen von 1 Thl. krystallisirtem Hydrat in

2 Thln. Wasser erhalten hat. Man läfst den sich bildenden schwarzen Niederschlag absitzen, saugt ihn ab, wäscht zuerst mit Wasser, und wenn er trüb durchzugehen beginnt, mit Ammoniak, bis das Filtrat kein Silber mehr enthält. — Zur Darstellung des *Silberoxyduls* übergiefst man das mittelst Weinsäure erhaltene Salz mit Alkalilauge und Wasser, decantirt von dem sich absetzenden Oxydul und bewahrt es unter verdünnter Alkalilauge auf. Das mittelst phosphoriger Säure erhaltene Salz wird zuerst mit Wasser gleichmäfsig aufgeschlemmt und dann durch Zusatz von Natronlauge in das Oxydul umgewandelt. Wendet man statt Natronlauge Natriumsulfid oder Schwefelammonium an, so kann man direct das *Silbersulfür* erhalten. Das *Silberoxydul*, Ag_4O, ist ein tiefschwarzer, amorpher Körper; es läfst sich zum Unterschied von seinen Salzen leicht decantiren und filtriren. Von dem metallischen Silber unterscheidet es sich dadurch, dafs es sich nicht zusammenballt. Da sich das Silberoxydul beim Trocknen zum Theil zersetzt, so mufste die Formel Ag_4O mittelst der feuchten Substanz festgestellt werden, was durch Eintragen in eine angesäuerte titrirte Permanganatlösung, welche das Oxydul vollkommen lösen und in Oxydsalz verwandeln, das metallische Silber dagegen unverändert lassen soll, Zurücktitriren der Chamäleonlösung mit Eisenoxydulsulfat und Bestimmen des Silbers mit Rhodanammonium in der gleichen Flüssigkeit möglich war. Gefunden wurden die Verhältnisse 4:1,05 und 4:1,07. Von den Eigenschaften des Silberoxyduls mögen noch folgende hervorgehoben werden. In Ammoniak ist es sowohl in der Kälte wie in der Wärme unlöslich, in Essigsäure ebenso; Salzsäure verwandelt es in ein graues Gemenge von Metall und Chlorid; Flufssäure löst etwas Silber auf, während die Hauptmenge als Metall zurückbleibt; phosphorige und schweflige Säure lassen es unverändert, beim Erhitzen bildet sich Metall; Salpetersäure oxydirt und löst es leicht. Alkalisches Zinnchlorür verändert es nicht; Jod in Jodkalium giebt Jodsilber. Kaliumpermanganat allein oxydirt es, ohne dafs Silber in Lösung geht, es bildet sich derart ein schwarzes flockiges Product; setzt man noch Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine klare Lösung. Wasserstoffhyperoxyd ist in der Kälte ohne Wirkung, in der Wärme entsteht

Metall. Beim Schütteln mit Quecksilber wird es nicht verändert. In reinem Wasser löst es sich etwas mit grünlicher Farbe. In Berührung mit reinem Wasser tritt allmählich Zerfall in Silber und Sauerstoff ein. Momentan findet diese Zersetzung unter dem Einfluſs von verdünnter und concentrirter Schwefelsäure statt. Langsamer wirken Blausäure, Chlornatriumlösung, Chlorkalium und Chlorammonium, noch langsamer Bromkalium und kohlensaures Ammoniak, Chlorcalcium und Natriumacetat; ganz allmählich Jodkalium, kohlensaures Natron; gar nicht die Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden. Dieser Zerfall in Metall und Sauerstoff tritt partiell auch immer ein, wenn man versucht, ein Oxydulpräparat zu trocknen. Bei längerem Stehen vollzieht sich auch noch eine Umlagerung in Silberoxyd und Silber; dieselbe findet namentlich statt bei langer, andauernder Berührung mit solchen Substanzen, welche das Silberoxyd lösen können, z. B. Ammoniak. — Das *Silbersulfür*, Ag_4S, ist ein tiefschwarzer, amorpher Körper, der sich leicht in warmer verdünnter Salpetersäure, sowie auch concentrirter Schwefelsäure ohne Schwefelabscheidung löst, während das Sulfid hierbei Schwefel abscheidet. Die Lösung des Sulfürs in heiſser concentrirter Salzsäure wird vom Wasser weiſs (Chlorsilber), die des Sulfids noch dunkel gefällt. Concentrirte Cyankaliumlösung löst beide auf; die Lösung des Sulfürs fällt mit Schwefelsäure weiſs, die des Sulfids schwarz; Permanganat und Schwefelsäure lösen das Sulfür ohne Schwefelabscheidung, das Sulfid mit Schwefelabscheidung. Aus diesen verschiedenen Eigenschaften glaubt Er schlieſsen zu müssen, daſs eine wirkliche Verbindung, nicht ein Gemenge vorliege. Das Sulfür lagert sich übrigens sowohl beim Stehen unter Wasser, als auch beim Trocknen leicht um nach der Gleichung: $Ag_4S = Ag_2S + 2\,Ag$.

C. Friedheim[1]) wies darauf hin, daſs auch *metallisches Silber* von Permanganatlösung vollständig oxydirt werde und daſs daher die von von der Pfordten[2]) angewandte analytische Methode zum Nachweis der *Existenz des Silberoxyduls* nicht stichhaltig sei. Bei einer Darstellung des Präparats, genau nach

[1]) Ber. 1887, 2554. — [2]) Dieser JB. S. 590.

Vorschrift, ergab sich darin so wenig Sauerstoff, dafs man dasselbe als fast sauerstofffreies Silber ansprechen mufste. Er ist daher der Ansicht, dafs das *Silberoxydul* nur mit mehr oder weniger Silberoxyd resp. organischer Substanz verunreinigtes, fein vertheiltes *Silber* sei.

O. von der Pfordten[1]) hält den Einwendungen von Friedheim[2]) gegenüber, Seine Behauptung, dafs metallisches Silber von angesäuerter Permanganatlösung nicht angegriffen werde, aufrecht. Nur bei Anwendung lufthaltiger Lösungen findet eine allmähliche Auflösung statt. Wie J. S. Stas Ihm brieflich mittheilte, oxydirt sich auch Silber bei Gegenwart von lufthaltigem Wasser, welches mit Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w., also mit Säuren angesäuert ist, die Sauerstoff nicht abgeben können. Kocht man jedoch die Permanganatlösung im Kohlensäurestrom vorher aus, so wird Silber darin nicht aufgelöst. Es bliebe somit nur die Annahme von zwei *Silbermodificationen* übrig, wenn *Silberoxydul* nicht existiren soll. Dagegen spricht jedoch wieder der Umstand, dafs das sogenannte Oxydul beim Schütteln mit Quecksilber nicht angegriffen wird, während es doch, wäre es Silber, und zwar um so leichter, je feiner vertheilt es ist, von dem Quecksilber amalgamirt werden müfste. Er ist daher der Ansicht, dafs Sein Präparat einstweilen als metallisches Silber nicht angesehen werden könne, und hofft bald weitere Beobachtungen über die wahre Zusammensetzung folgen lassen zu können.

Nach A. de Schulten[3]) erhält man, wenn ein wenig einer Lösung von Silbernitrat in eine concentrirte und mit Dicarbonat versetzte Lösung von Kaliumcarbonat gegossen wird, einen amorphen, gelblich weifsen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in weifse, mikroskopische Krystalle eines *Doppelcarbonats des Silbers und Kaliums* verwandelt. Diese Krystalle zersetzen sich und werden gelb, wenn man die Lösung, in der sie entstanden sind, mit Wasser verdünnt. Um gröfsere Krystalle zu erhalten, erhitzt man unter fortwährendem Umschütteln die Flüssigkeit mit dem Niederschlag, bis sich derselbe vollständig

---

[1]) Ber. 1887, 3375. — [2]) Dieser JB. S. 591. — [3]) Compt. rend. 105, 811.

gelöst hat. Nach dem Erkalten setzt sich das Doppelcarbonat in schönen Krystallen ab, die 2 cm Länge erreichen können. Die Analyse führte zu der einfachen Formel $KAgCO_3$. Die Krystalle sind vollkommen durchsichtig und silberglänzend. Das Licht schwärzt sie nicht, wenn sie vor hineinfallendem Staub geschützt werden. Sie zersetzen sich dagegen sofort durch Wasser, welches ihnen vollständig das Alkalicarbonat entzieht. Der Rückstand von Silbercarbonat ist gelb und undurchsichtig, behält jedoch die Form der Krystalle bei. Beim gelinden Erhitzen verwandeln sie sich in ein Gemenge von Kaliumcarbonat und Silberoxyd, beim stärkeren Erhitzen geht auch noch der Sauerstoff des letzteren fort. Das spec. Gewicht der Krystalle ist 3,769. Die Krystalle zeigen unter dem Mikroskop rechtwinkelige Tafeln, die Brechbarkeit ist nahezu die des Apatits. Ersetzt man das Kaliumcarbonat durch Natriumcarbonat, so erhält man ein Doppelsalz von *Natrium- und Silbercarbonat* krystallisirt, das aber nicht isolirt werden kann.

M. Carey Lea[1]) hat eine gröfsere Abhandlung über rothes und purpurfarbiges *Silberchlorid*, *-bromid* und *-jodid*, sowie über *Heliochromie* und über das *latente photographische Bild* veröffentlicht. Nach derselben ist die Anschauung, die erste Einwirkung des Lichtes, welche das latente und erst durch die Entwickler zum Vorscheim kommende photographische Bild hervorrufe, bestehe darin, dafs eine physikalische Aenderung stattfinde, welche die Bestandtheile der Silberverbindung zur Dissociation disponire, so dafs bei der Einwirkung eines reducirenden Agens die so veränderten Moleküle rascher diesem Einflufs unterliegen, nicht stichhaltig. Aber auch die andere Ansicht, dafs sich durch den Einflufs des Lichtes ein Subchlorid etc. bilde, kann nicht ohne Weiteres als richtig angenommen werden, da ein solches Subchlorid eine sehr unbeständige Substanz ist, die leicht durch verdünnte Säuren zerstört wird. Er hat aber gefunden, dafs ein latentes photographisches Bild

---

[1]) Sill. Am. J. [3] 33, 349 bis 364; Chem. News 55, 257, 266, 278; Monit. scientif. [4] 1, 1096.

5 Minuten lang der Einwirkung einer starken Salpetersäure ausgesetzt und dennoch ohne Schwierigkeit entwickelt werden konnte. Eine bessere Erklärung scheint nun aus der von Ihm gefundenen Thatsache sich zu ergeben, dafs das Silberchlorid bei seiner Fällung, ähnlich wie die Thonerde, sich mit gewissen färbenden Substanzen verbinden kann, welche, obgleich in Wasser löslich, durch Wasser nicht mehr ausgewaschen werden können. Er findet nun, dafs auf dieselbe Weise ein Silberhaloïd sich mit seiner entsprechenden Subverbindung vereinigen kann, welches durch diese Vereinigung seine charakteristische Unbeständigkeit verliert und eine Verbindung von grofser Dauerhaftigkeit bildet. Es ist auch möglich, dafs diese Verbindung in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen erfolgt, doch hält Er letztere Annahme, angesichts der Thatsache, dafs die Menge des Subchlorids nie 8 bis 9 Proc. überschreitet, sondern im Allgemeinen noch weniger beträgt, für wenig wahrscheinlich. Aber selbst wenn Silberchlorid, -bromid oder -jodid weniger als $^1/_2$ Proc. des Subsalzes enthält, sind seine Eigenschaften sehr bedeutend verändert. Es zeigt eine starke Färbung und sein Verhalten gegen das Licht ist ein anderes. Selbst eine durch die Analyse nicht mehr nachweisbare Quantität Subchlorid ist im Stande, Farbe und Verhalten gegen Licht zu modificiren. Es ist eine dieser letzteren Formen, welche den eigentlichen Bestandtheil des photographischen Bildes ausmacht. *Rothes Silberchlorid*, *Photosilberchlorid.* Von den drei Haloïdsalzen, ist das Chlorsilber das interessanteste wegen seiner Beziehungen zur Heliochromie; es ist auch das beständigste von den drei Verbindungen und erreicht eine schönere Art der Färbung, obgleich auch das Brom- und Jodsilber von sehr schönen Nüancen zu erhalten sind. Das Chlorsilber zeigt alle warmen Nüancen von weifs, fleischfarben, hellrosa, rosa, kupferroth, purpurroth, dunkel chocoladefarben bis schwarz. Diese Verbindungen lassen sich auf unendlich verschiedene Weise erhalten: beim Chloriren von metallischem Silber, bei der Einwirkung von reducirenden Agentien auf Chlorsilber, bei der theilweisen Reduction von Silberoxyd oder Silbercarbonat und darauf folgender Behandlung mit Salzsäure; beim

Behandeln des Subchlorids mit Salpetersäure, Hypochloriten u. s. w.; bei der Einwirkung von Eisenoxydul, Manganoxydul, Chromoxydul u. s. w. auf ein lösliches Silbersalz mit darauf folgender Salzsäurebehandlung; bei der Reduction von Silbercitrat mit Wasserstoff und Behandlung des Reductionsproductes mit Salzsäure; beim Behandeln einer Silberlösung mit Kali unter Anwendung eines reducirenden Körpers, wie Zucker, Dextrin, Aldehyd, Alkohol u. s. w. sowie Uebersättigen mit Salzsäure; auch wenn man irgend ein dem Licht ausgesetztes Silbersalz mit Salzsäure und dann mit heifser, starker Salpetersäure behandelt, erhält man dasselbe. Frisch gefälltes *Silberoxyd*, einige Augenblicke mit Stärkemehl oder gekochter Stärke zusammengebracht, giebt beim Versetzen mit Salzsäure nicht mehr weifses, sondern gefärbtes Silberchlorid. Er schlägt für diese veränderten Silbersalze, da sie bis jetzt bei der Einwirkung des Lichtes zuerst beobachtet wurden, den Namen *Photosalze* vor, zumal die Bezeichnung rothes Silberoxyd sich nicht immer mit der Farbe desselben, die oft auch braun und schwarz sein kann, deckt. Ein schwarzes oder rothschwarzes Photochlorid wird leicht bei der Einwirkung eines alkalischen Hypochlorits auf fein vertheiltes, auf nassem Wege gewonnenes *Silber* erhalten. Man giefst über dasselbe käufliches Natriumhypochlorit, und nach einigen Minuten langem Stehen ersetzt man es durch frisches. Nach einer oder zwei Stunden wird wieder eine frische Portion zugegeben und läfst man diese zur vollständigen Umwandlung eine halbe Stunde lang einwirken. Das erhaltene Product variirt manchmal in der Farbe, bald ist es schwarz, öfters purpurschwarz. War die Behandlung mit dem Hypochlorit eine vollständige, so wird durch starke Salpetersäure kein Silber aufgenommen, was beweist, dafs nicht nur kein metallisches Silber mehr vorhanden war, sondern auch dafs das Product kein unverbundenes Subchlorid mehr enthielt. Verlängerte Einwirkung der Salpetersäure zerstört alle Modificationen des Photochlorids, doch ist dazu eine beträchtliche Zeit erforderlich. Eine Probe des mit Hypochlorit erhaltenen Photochlorids verlangt ein 24stündiges Kochen mit Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht,

um in normales Chlorid überzugehen. Vor Licht geschützt, ist das *Photochlorid* vollkommen beständig. Von Ammoniak wird es viel langsamer als das normale angegriffen; dasselbe löst nur das normale Chlorid auf. Die erste Einwirkung des Ammoniaks besteht in einer Aenderung der rothen oder Purpurfarbe in eine grünschwarze, dann löst sich langsam Chlorsilber auf. Giefst man jetzt das Alkali ab, so erscheint auf Zusatz von Salpetersäure wieder die ursprüngliche Farbe. Wird die Einwirkung genügend lange fortgesetzt, so bleibt nur Silber zurück, das sich leicht in Salpetersäure löst. Ein ausgezeichnetes Mittel, um das Photochlorid zu erhalten, besteht in der Reduction der ammoniakalischen Lösung des normalen Chlorids. Bringt man zu einer solchen Lösung Ferrosulfat, so wird ein intensiv schwarzer Niederschlag hervorgebracht. Nach minutenlangem Stehen wird die Mischung mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, bis sie eine stark saure Reaction besitzt, der Niederschlag durch Decantiren gewaschen und zuerst mit verdünnter Salpetersäure, dann nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und schliefslich vollständig ausgewaschen. Das erhaltene Product zeigt eine besondere Schönheit der Farbe, so dafs man es für metallisches Kupfer halten könnte. Die Darstellung des Photochlorids durch theilweise Reduction des Silberoxyds in der Hitze und nachherige Behandlung mit Salzsäure hat den Vortheil, dafs alle fremden Substanzen, die oft recht schwer zu entfernen sind, ausgeschlossen bleiben. Das so erhaltene Photochlorid besitzt eine rosarothe bis Kupferfarbe. Die Reduction des *Silberoxyds* kann entweder durch anhaltendes Erhitzen auf 100°, oder durch vorsichtiges Rösten in einer flachen Porcellanschale, bis die braune Farbe des Oxyds in schwarz sich umgewandelt hat, vorgenommen werden. Auch Silbercarbonat kann auf die gleiche Weise wie Silberoxyd geröstet werden; es giebt ein ähnliches Product, indem die Kohlensäure leichter entweicht als der Sauerstoff. Der Rückstand wird mit Salzsäure in ein tiefrothes Chlorid verwandelt. Fällt man Ferrosulfat mit Kalilauge, und bringt Silbernitrat zum Präcipitat, oder auch das Nitrat zu einer mit überschüssigem Kali

versetzten Ferrosulfatlösung, so wird das ausgeschiedene *Silberoxyd* durch das *Eisenoxydul* reducirt und nach der Behandlung mit Salzsäure erhält man rothes Silberchlorid. Aehnliche Reactionen, nur schwächer und langsamer, finden auch statt, wenn man eine Lösung von Manganosulfat mit überschüssigem Kali und Silbernitrat, oder Chromoxydul mit Silberoxyd behandelt. Wirkt *Eisenchlorid* auf metallisches *Silber* ein, so wird dasselbe bekanntlich geschwärzt. Die Wirkung des Eisenchlorids ist die gleiche wie die des Natriumhypochlorits, nur weniger rasch. Das Product ist purpurschwarz, wenn die Einwirkung in der Kälte stattfindet; in der Hitze greift dagegen das Eisenchlorid das Photochlorid an, und wandelt es allmählich in das normale Chlorid um. Wird frisch bereitetes und noch feuchtes Silbersubchlorid mit starker Salpetersäure behandelt, so findet ein starkes Aufbrausen mit Entwickelung von rothen Dämpfen statt, bis die rothe Farbe des Photochlorids erscheint und die Wirkung aufhört. Diejenige des *Kupferchlorids* oder einer Mischung von Kupfersulfat und Ammoniumchlorid auf metallisches Silber, ist eine ähnliche, nur noch energischere, wie die des Eisenchlorids. Wird *Silbernitrat*lösung auf *Kupferchlorür* gegossen, so resultirt ein schweres schwarzes Pulver, das mit verdünnter Salpetersäure roth wird. Eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat in Eisenchlorürlösung gegossen, giebt bald einen grauen, bald einen grünschwarzen Niederschlag, der beim Waschen mit verdünnter Schwefelsäure purpurfarbig und beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure glänzend wird. Das Photochlorid, welches durch die Einwirkung von Wasserstoff auf erhitztes *Silbercitrat* und Behandlung mit Salzsäure, hernach mit Salpetersäure entsteht, besitzt eine prachtvolle Purpurfarbe. Eine sehr gute Methode, dieses Photochlorid zu erhalten, besteht auch in Einwirkung von Kalilauge, welche mit gewissen organischen Substanzen versetzt ist, auf *Silbersalze*. Milchzucker, Dextrin und Aldehyd geben besonders gute Resultate. Nachdem die Einwirkung stattgefunden hat, wird mit Salzsäure versetzt, wodurch ein kastanienbrauner Niederschlag erhalten wird, der nach der Behandlung mit Salpetersäure eine Purpurfarbe oder

ein brennendes Carmin annimmt. Von anderen Methoden, welche zur Bildung von *Photochlorid* dienen, erwähnt Er noch folgende. Versetzt man eine mit Salzsäure stark angesäuerte Ferrosulfatlösung mit Silbernitrat, so wird weifses Chlorsilber gefällt. Hat man jedoch die Silberlösung vorher mit so viel Ammoniak versetzt, um das Oxyd wieder zu lösen, aber weniger als nöthig ist, um die dem Eisenvitriol zugefügte Säure zu neutralisiren, so erhält man rothes Photochlorid. *Kaliumferrooxalat*, der bekannte Oxalatentwickler, fällt aus *Silbernitrat* ein schwarzes Pulver, das mit Salzsäure kaum seine Farbe ändert, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure aber in ein tiefes Purpurroth übergeht. Auch Pyrogallol ist im Stande, Photochlorid zu bilden. Es scheint sogar möglich zu sein, dafs Silber selbst das Silberchlorid zu reduciren vermag. Wird frisch gefälltes und noch feuchtes *Chlorsilber* mit fein vertheiltem, metallischem Silber bis zum Kochen des Wassers erhitzt, so zeigt nach dem Behandeln mit Salpetersäure das Chlorid eine tiefrothe Farbe. Ebenso wird Silber bei Gegenwart von Salzsäure und einem oxydirenden Agens in Photochlorid verwandelt. Ueber die Eigenschaften des *Photochlorids* macht Er folgende Angaben. Im zerstreuten Tageslicht ändern sich alle die prächtigen Nüancen des Silberphotochlorids rasch in purpurschwarz. Die dunkleren Nüancen werden langsamer beeinflufst. Quecksilberchlorid ändert es in ein schmutzig weifs, Quecksilbernitrat löst es leicht und vollständig. Chlorkalium ist darauf ohne Wirkung, Bromkalium verwandelt es im Laufe von 12 Stunden in ein Dunkellila. Mit Jodkalium in Berührung, ändert sich die Farbe augenblicklich in blaugrau, auch wenn die Menge des Jodids zu gering ist, um es zu lösen. In mehr Jodkalium löst es sich reichlich und kann durch wiederholte Behandlung ganz in Auflösung gebracht werden. Mit Chlorsilber, Kali und Salzsäure wird die Farbe immer heller und schliefslich rein weifs. Beim Kochen mit Chlorammonium geht es allmählich in Lösung, wobei metallisches Silber hinterbleibt; ähnlich wirkt auch Chlornatrium, nur beträchtlich langsamer. Wird gefälltes *Chlorsilber* mit überschüssiger Salzsäure der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, so

erhält man eine purpurschwarze Substanz, aus welcher beim Kochen mit Salpetersäure nur wenig Silber ausgezogen wird, und welche dem mittelst Natriumhypochlorit und Eisenchlorid, auf metallisches Silber erhaltenen Photochlorid gleicht; die schöner gefärbten Photochloride werden bei dieser Einwirkung des Lichtes nicht erhalten. Nachdem sich eine gewisse, nicht sehr bedeutende Menge von Photochlorid gebildet hat, hört die Einwirkung auf. Die Natur des durch diese Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber entstandenen Productes scheint mehr die Annahme zu stützen, dafs das Subchlorid sich mit der ganzen Menge des Chlorsilbers in Art eines Lackes verbunden hat, als diejenige, dafs eine Verbindung in bestimmten Proportionen vorliegt. — Ganz analoge Verbindungen bilden auch *Brom und Jod* mit dem *Silber*[1]). Das *Photobromid des Silbers* wird gröfstentheils durch die analogen Reactionen, wie das entsprechende Photochlorid erhalten. Es ist jedoch nicht gesagt, dafs alle bei der Reduction des Bromsilbers erhaltenen rothbraunen Substanzen Photosalze sind. Dieselben können übrigens durch die Einwirkung von kalter Salpetersäure, welche in dem Gemenge von Silber und Bromsilber das erstere löst, auf das Photosalz dagegen keine Wirkung ausübt, leicht unterschieden werden. Eine sehr schöne purpurfarbene Varietät des Photobromids wird auf Zusatz von Eisenvitriol zu einer ammoniakalischen *Bromsilberlösung* erhalten. Hat der zuerst erhaltene Niederschlag eine braune Farbe, so nimmt er bei vorsichtigem Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure eine schöne Purpurfarbe an. Auch die Lösungen anderer Silbersalze in Ammoniak geben mit Eisenvitriol und nachfolgender Behandlung mit Bromwasserstoff schönes Photobromid. Wird Bromsilber mit Natriumhypophosphit behandelt, so erhält man ein braunes Photobromid, das leichter als die anderen Arten von Salpetersäure zersetzt wird. Es löst sich in starker Jodkaliumlösung, beim Verdünnen mit Wasser fällt normales gelbes Bromid aus. Mit schwächeren Jodkaliumlösungen wird seine Farbe etwas heller. Ferrisulfat übt darauf keine

[1]) Sill. Am. J. [3] 33, 488; Chem. News 56, 176.

Wirkung in der Kälte aus, beim Kochen damit wird schön gefärbtes, normales Bromid gebildet. In Natriumthiosulfat löst sich das Photobromid unter Zurücklassung eines kleinen schwarzen Rückstandes von metallischem Silber; Ammoniak wirkt scheinbar langsamer ein, mit überschüssigem Ammoniak tüchtig geschüttelt, wird es jedoch fast augenblicklich geschwärzt. Im Spectrum zeigt es denselben Unterschied in der Empfindlichkeit, wie das Photochlorid, giebt aber nur schwache Andeutung von verschiedenen Farben; auch unter gefärbten Gläsern sind die erhaltenen Färbungen weniger günstig, als beim Photochlorid. Die Farbe des *Photojodids des Silbers* scheint ein reiches Purpurroth zu sein. Es wird auf dieselbe Weise erhalten, wie das entsprechende Chlorid oder Bromid mit dem Unterschied, dafs ein Ueberschufs des Alkalijodids nicht zugegen sein darf, da es durch diesen rasch zerstört wird. Das Photojodid unterscheidet sich noch mehr von dem Bromid, als dieses vom Chlorid. Wird Silberjodid mit Natriumhypophosphit gekocht, so erhält man ein braunes Product, ohne dafs Jod in der Lösung nachzuweisen wäre. Es rührt dies davon her, dafs Silberjodid die Fähigkeit besitzt, Jod aufzunehmen und zurückzuhalten. Durch dieses Verhalten erklärt sich auch eine von Ihm schon früher beobachtete Erscheinung, dafs das mittelst *Jodsilber* durch Lichteinwirkung erzeugte *unsichtbare Bild*, nach längerem Aufbewahren im Dunkeln, nicht mehr entwickelt werden kann. Durch die Einwirkung des Lichtes wird eine kleine Menge Subjodid gebildet, welche sich mit dem Jodid zu Photojodid verbindet; das frei gewordene Jod geht jedoch nicht fort, sondern bleibt gleichfalls mit dem Jodsilber verbunden; dagegen verbindet es sich wieder nach längerem Aufbewahren mit dem Subjodid, wodurch das Photojodid wieder in das normale Jodsilber umgewandelt wird. Von den Reactionen des Photojodids ist namentlich die Unveränderlichkeit gegen Ammoniak hervorzuheben. Natriumthiosulfat löst es langsam unter Zurücklassung eines geringen aber deutlichen Rückstandes. Verdünnte Salpetersäure, mit verdünnter Jodkaliumlösung gemischt, wandelt es vollständig in normales Silberjodid um. Das Licht wirkt langsam darauf ein und ändert seine Farbe in ein

Grünlichgrau. — Was die Beziehungen des *Photochlorids* zu der *Heliochromie* anlangt, so ergaben sich bei der Untersuchung im Spectrum als auch unter gefärbten Gläsern folgende Resultate. Die rosafarbene Varietät des Photochlorids zeigte sich am wirksamsten. Im Violett des Spectrums nimmt es eine reine violette Farbe an, im Blau wird es schieferblau, im Grün und Gelb zeigte sich ein bleichender Einfluſs, im Roth blieb es unverändert. Das Maximum der Wirkung zeigte sich ungefähr bei der Linie *F*, mit einem anderen Maximum am Ende des sichtbaren Violetts. Unter gefärbten Gläsern waren die erhaltenen Farben noch schöner. Unter Rubinglas wurde das Roth noch prächtiger und reicher; unter blauem Glas wurden einige Proben schön blau, andere nur grau; unter einem Kobaltglas wurde die Blaufärbung leicht erzielt; unter einem violetten Manganglas wurde ein schönes Violett erhalten; Grün brachte nur eine geringe Wirkung hervor; Gelb wurde manchmal sehr schwach erhalten. Das purpurfarbige Photochlorid giebt keine so gute Resultate wie das rosa- und kupferfarbene Photochlorid. Es ist hier noch ein groſses Feld zur Untersuchung vorhanden, und Er ist der Ansicht, daſs in den beschriebenen Reactionen die Zukunft der Heliochromie liegt. — Bezüglich der *Identität der Photosalze des Silbers mit der Substanz des latenten photographischen Bildes* erinnert Er[1]) an die von Ihm gefundene Thatsache, daſs eine verdünnte Lösung von Natriumhypophosphit in der Kälte mit Chlor-, Brom- oder Jodsilber zunächst keine sichtbare Wirkung hervorbringt, daſs es aber die Silbersalze in den Zustand versetzt, in welchem sie in dem latenten Bilde vorkommen, und in welchem sie fähig sind, in gleicher Weise, wie unter dem Lichteindruck entwickelt zu werden. Bei den zahlreichen Versuchen, unter denen eine Vergleichung der ohne Mitwirkung des Lichtes entstandenen Photosalze des Silbers mit der Substanz des latenten Bildes möglich war, wurden sie immer identisch gefunden. Auf die interessanten Einzelheiten dieser Versuche muſs hier verwiesen werden.

---

[1]) Sill. Am. J. [3] 33, 480; Chem. News 56, 77.

G. A. König[1]) hat die Zusammensetzung des *Stromeyerits* von Zacatecas in Mexico ermittelt. Das Mineral besteht aus zahlreichen prismatischen Krystallen, welche gewöhnlich von Quarzkrystallen begleitet sind; sein Prismawinkel ist nahezu 120 bis 119°; es ist nicht spaltbar, sein Bruch ist uneben bis flachmuschelig; es besitzt Metallglanz, eisengraue Farbe mit purpurblauer Beimischung; Härte 3,5; spec. Gewicht 6,2303; es schmilzt leicht vor dem Löthrohr unter Entwickelung von Schwefeldioxyd und ohne Bildung eines Sublimats. Die Analysen führten auf eine nahezu aus gleichen Molekülen bestehende isomorphe Mischung von *Kupfersulfür* und *Schwefelsilber.*

G. Krüfs[2]) hat Seine[3]) ausführlichen Untersuchungen über das *Gold* fortgesetzt. Nach einer Aufzählung der bisherigen *Atomgewichtsbestimmungen des Goldes* und einer experimentellen Kritik derselben, auf welche hier nicht weiter eingegangen werden kann, machte Er Angaben über *Darstellung von reinem Gold* und das *Funkenspectrum desselben.* Als Ausgangsmaterial bediente Er sich des Scheidegoldes der Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. Dasselbe wurde zuerst durch Auflösen in verdünntem Königswasser in der Kälte allmählich zur Lösung gebracht und die Goldlösung mit Salzsäure eingedampft, bis geringe Mengen von Aurochlorid, bezw. Gold sich auszuscheiden begannen, und dann so lange Königswasser hinzugefügt, bis das Ausgeschiedene sich wieder gelöst hatte. Die Goldlösung wurde sodann mit sehr viel destillirtem Wasser verdünnt und die schwach getrübte Flüssigkeit 24 Stunden stehen gelassen und filtrirt. Hierbei ergab sich ein Silbergehalt des Scheidegoldes von 0,0186 Proc. Die stark verdünnte Aurichloridlösung wurde hierauf auf dem Wasserbade eingeengt und viermal mit Salzsäure eingedampft, um alle Salpetersäure zu zerstören. Die Goldchloridlösung wurde dann mit Wasser verdünnt und in der Wärme bis zur vollständigen Ausfällung des Goldes mit schwefliger Säure versetzt, das ausgeschiedene Gold

---

[1]) Chem. News 56, 32. — [2]) Ann. Chem. 238, 30 bis 77, 241 bis 275. — [3]) JB. f. 1886, 482.

mit salzsäurehaltigem, dann reinem Wasser gewaschen und bei 170 bis 180° getrocknet. Hierauf wurde das Metall in geräumigen Platinschalen mit reiner concentrirter Schwefelsäure erwärmt und dieselbe kurze Zeit rauchend erhalten, nach dem Erkalten auf dem Platinconus abgesogen und die Schwefelsäure verdampft, wobei noch ein geringer Rückstand von Silbersulfat gefunden wurde. Das Gold wurde wiederholt mit heifsem Wasser ausgekocht, getrocknet und einer erneuten Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure unterworfen, durch welche jedoch nichts mehr extrahirt werden konnte. Nach nochmaligem Trocknen wurde das Gold mit saurem Kaliumsulfat so lange geschmolzen, bis keine Schwefelsäure mehr entwich. Zur erkalteten Masse wurde reine concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt und wieder geschmolzen, bis keine Säuredämpfe mehr entwichen. Den erstarrten Krystallkuchen behandelte Er mit heifsem Wasser, trocknete das ausgewaschene Gold und dampfte das Filtrat, worin sich ganz geringe Spuren von Palladium nachweisen liefsen, ab. Rhodium konnte dagegen auch nicht spurenweise constatirt werden. Das getrocknete Gold wurde hierauf mit Kaliumnitrat geschmolzen. Die Schmelze blieb ganz farblos und enthielt kein Schwermetall. Das Gold wurde danach in Königswasser gelöst, wiederholt mit Salzsäure eingedampft, die Lösung in zwei Fractionen durch schweflige Säure zersetzt, das ausgeschiedene Gold ausgewaschen und bei 170 bis 180° getrocknet. — Bei einer zweiten Darstellung wurde die Fällung der Goldlösung durch Oxalsäure bewirkt, sonst aber ganz ebenso verfahren, wie bei der ersten Methode. Nach der dritten Methode wurde Gold durch Ferrochlorid niedergeschlagen. Bei der vierten Methode wurden die drei ersten Reinigungsverfahren derart combinirt, dafs das Gold zuerst durch Ferrochlorid gefällt, dann mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, mit saurem Kaliumsulfat und dann Kaliumnitrat geschmolzen und die Auflösung in Königswassser durch schweflige Säure reducirt wurde. Hierauf löste Er aufs Neue in Königswasser und fällte schliefslich nach dem Eindampfen mit Salzsäure durch titrirte Oxalsäurelösung. Mit diesem reinen Metall hat Er das *Funkenspectrum* des Goldes ermittelt und als hellste Linien $\lambda = 627{,}5$,

595,8, 583,8, 564,8, 506,0, 479,2, 448,9 beobachtet. Mit einem unreineren Golde wurden aufserdem noch einige andere, welche als Eisen-, Platin- und Palladiumlinien erkannt wurden, ermittelt. Die kleinen Abweichungen seiner Angaben von denen Lecoq de Boisbaudran's [1]) haben ihren Grund in den genaueren Mefsvorrichtungen, welche an dem von Ihm [2]) gebrauchten Universalspectralapparat vorhanden waren, können aber auch durch den Einflufs der Temperatur auf spectralanalytische Beobachtungen und Messungen, welcher nach Seinen Versuchen ein nicht zu vernachlässigender ist, veranlafst worden sein. — Er machte ferner in Gemeinschaft mit L. Hoffmann [3]) Mittheilung über *quantitative Bestimmung des Goldes* und über seine *Trennung im Besonderen von den Platinmetallen.* Für die *Atomgewichtsbestimmung* des Goldes eignen sich die Doppelsalze von Kalium- und Natriumgoldchlorid wegen ihrer Hygroscopicität wenig, dagegen konnte durch die Analyse des neutralen Goldchlorids, sowie durch die des Kaliumauribromids das Verhältnifs von $Au : Cl_3$, $Au : KBr . Br_3$, $Au : Br_4$, $Au : Br_3$ und $Au : KBr$ mit ziemlich grofser Sicherheit festgestellt werden. Das *Kaliumauribromid*, $KBr . AuBr_3$, ist nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd wasserfrei. Beim Liegen an der Luft nimmt es jedoch 2 Mol. Wasser auf, die es aber wieder über Phosphorsäureanhydrid verliert. Die Krystallform des Kaliumgoldbromids findet Er entgegen den Angaben v. Bonsdorff's [4]), welcher sie für rhombisch hielt, und in Uebereinstimmung mit Schottländer [5]) monosymmetrisch. Erneute von Muthmann ausgeführte Messungen ergaben $a : b : c = 0{,}79585 : 1 : ?$, $\beta = 85^0\ 38'$; beobachtete Flächen (010) $\infty \mathfrak{P} \infty$, (100) $\infty P \infty$, (110) ∞P, (001) $0P$. Aufserdem treten noch $(\bar{1}01)$ und stumpfe Hemipyramiden auf. Das *Atomgewicht des Goldes* ergab sich durch die Analyse von

---

[1]) Spectres lumineux, Paris 1874. — [2]) JB. f. 1886: analytische Chemie (Ber. 1886, 2739). — [3]) Hoffmann, Inauguraldissertation, Erlangen 1887. — [4]) Ann. Phys. [1] 19, 346; 33, 64. — [5]) JB. f. 1883, 426 und dieser Bericht S. 605.

neutraler Goldchloridlösung	zu	196,622,	Maximaldiff.	von	8	Analysen	0,101
Kaliumauribromid $Au:Br_3$	„	196,619,	„	„	4	„	0,110
„ $Au:KBr$	„	196,620,	„	„	4	„	0,134
„ $Au:Br_4$	„	196,743,	„	„	5	„	0,225
„ $Au:KBr.Br_3$		196,741,	„	„	9	„	0,306
	Mittel	196,669,	Maximaldiff.	von	30	Analysen	0,175

Da den ersten Methoden mehr Gewicht beizumessen ist, so schlägt Er als *Atomgewicht des Goldes* die Zahl 196,64, bezogen auf H = 1 oder 197,13, bezogen auf O = 16, vor. Zum Schlufs führte Er noch die Atomgewichte einiger anderer Elemente an, welche mit Beziehung auf das des Goldes bestimmt wurden. Unter Zugrundelegung des obigen Atomgewichts ist Hg = 199,72; Zn = 113,72; Co = 59,23; Ni = 59,27; P = 31,17.

P. Schottländer[1]) hat die Krystallform des *Kaliumgoldbromids* genauer untersucht. Krystallsystem monosymmetrisch; $a:b:c = 0,79688:1:0,3610$, $\beta = 85^0 34' 2''$. Die beobachteten Flächen waren die nämlichen, wie die von Krüfs und Muthmann[2]) beobachteten. Das früher von Ihm[3]) angegebene Axenverhältnifs 1,25:1:0,44 rührt davon her, dafs nicht, wie üblich, die Orthodiagonale, sondern die Klinodiagonale mit *b* bezeichnet und = 1 gesetzt wurde. Bei gebräuchlicher Bezeichnungsweise erhält man daraus 0,80:1:0,35, also Zahlen, die dem obigen Verhältnifs nahe genug kommen.

G. Krüfs[4]) hat die nach Prat[5]) beim Sublimiren von Auro- und Aurichlorid im Chlorstrom entstehenden *höheren Goldchloride* vergebens darzustellen versucht. Beim Erhitzen von getrocknetem Goldpulver im Chlorstrom gingen bei 140 bis 150° nur geringe Mengen von flüchtigen Dämpfen fort, die Sublimation hörte beim Constanterhalten auf dieser Temperatur bald auf und die ganze Masse verwandelte sich fast ausschliefslich in rothbraunes *Auroaurichlorid*; bei 180 bis 190° wurde zeisiggrünes *Aurochlorid* und nur geringe Mengen des flüchtigen Goldchlorids gebildet, während der gröfste Theil des Chlors frei entwich.

---

[1]) Ann. Chem. 240, 346. — [2]) Dieser JB. S. 604. — [3]) JB. f. 1883, 426. — [4]) Ber. 1887, 211; Ann. Chem. 238, 241. — [5]) JB. f. 1869, 291; f. 1870, 379.

Steigerte Er die Temperatur auf 220 bis 230°, so ging wieder ein geringer Theil Chlorid über, während das rückständige Chlorür unter starker Chlorentwickelung Gold abschied. Beim Erhitzen auf 300° blieb das Metall unverändert. Während des langsamen Erkaltens begann bei 220° wiederum die Bildung von Chlorür, dessen grüne Farbe bei 180° in rothbraun überging, indem *Auroaurichlorid* (s. unten) entstand. Wurde dann von Neuem die Temperatur gesteigert, so konnte wieder etwas von dem flüchtigen Goldchlorid erhalten werden. Auf diese Weise war es möglich, durch 100 malige Wiederholung der Operation circa 0,12 g des flüchtigen Goldchlorids in glänzenden, rothbraunen Nadeln zu erhalten. Dasselbe erwies sich bei der Analyse als *wasserfreies Goldchlorid*, $AuCl_3$, so dafs angenommen werden kann, dafs das Gold bei der Behandlung im Chlorstrome kein höheres Chlorid bildet, und dafs die höchste Chlorirungsstufe dem Aurioxyd entspricht, das auch die höchste Oxydationsstufe[1]) dieses Metalls bildet.

Nach G. Krüfs und F. W. Schmidt[2]) ist auch die Existenz eines *Auroaurichlorids*, Au_2Cl_4, anzuzweifeln. Leitet man Chlor über Gold bei gewöhnlicher Temperatur, so findet zunächst keine Einwirkung statt; bei längerem Ueberleiten erhitzt sich das Gold plötzlich und die beiden Körper verbinden sich zu einer braunen, von rothen Aurichloridkrystallen durchsetzten Masse; nach Thomsen[3]) *Auroaurichlorid*, Au_2Cl_4, mit wenig Aurichlorid. Es war jedoch unmöglich, durch Behandlung mit eiskaltem Wasser oder mit wasserfreiem Aether Aurochlorid daraus zu isoliren, sondern es wurden immer nur Producte erhalten, denen 80 bis 90 Proc. Gold beigemengt war. Ebensowenig wollte es Ihnen gelingen, aus dem *Auroaurichlorid* von Thomsen[3]) Au_2Br_4, durch schnelle Behandlung desselben mit Lösungsmitteln für das Auribromid bei 0°, einen Körper von der Zusammensetzung des Aurobromids zu erhalten. Da eine weitergehende Zersetzung der Aurohalogenüre durch eiskaltes Wasser oder Aether nicht sehr wahrscheinlich war, so schienen diese negativen Versuche darauf hinzudeuten,

---

[1]) Vergl. Krüss, JB. f. 1886, 482. — [2]) Ber. 1887, 2634; Ausführl. Jnauguraldissertation. Beiträge zur Kenntnifs einiger Goldhalogenverbindungen von F. W. Schmidt, München 1887. — [3]) JB. f. 1876, 288.

dafs die von Thomsen (l. c.) untersuchten Doppelhalogenverbindungen gar nicht die angegebene Zusammensetzung besitzen. In dieser Richtung ganz nach der Vorschrift von Letzterem angestellte Versuche ergaben in der That, dafs die Einwirkung des *Chlors* auf *Gold* in der Weise verläuft, dafs sich zu Anfang der Reaction vielleicht geringe Mengen Aurochlorid bilden, dafs aber nach und nach alles Gold in *Aurichlorid* übergeführt wird, wenn man das Ueberleiten des Chlors lange genug fortsetzt. Die Reaction ist allerdings schwer zu Ende zu führen, wenn man jedoch das Reactionsproduct von Chlor auf Gold wiederholt im Chlorstrome erwärmt und wieder erkalten läfst, werden für Chlor beträchtlich höhere Werthe erhalten. Ebenso verbindet sich das Brom mit dem Gold immer zu dem *Auribromid.* Das Gold wird von Bromdampf nur oberflächlich angegriffen; es wird schwarz. Das bromirte Gold zerfällt aber schon bei Temperaturen über 110° selbst im Bromdampf in metallisches Gold und Brom. Beim Behandeln des gebromten Goldes mit lauwarmem Wasser wird reines Auribromid ausgezogen, während Gold zurückbleibt. Weit stärker wird Gold von flüssigem Brom angegriffen. Das Endproduct ist aber nicht Au_2Br_4, sondern $AuBr_3$, dem nur noch wenige Procente unangegriffenes Metall beigemengt sind.

L. Hoffmann und G. Krüfs[1]) haben die *Sulfide des Goldes* näher untersucht, welche nach den Angaben von Schrötter und Priwoznik[2]) nicht rein darstellbar sein sollen. Besondere Schwierigkeiten bereitete die Entziehung des freien Schwefels, was wegen des leichten Zusammenballens der Niederschläge nicht durch Auswaschen auf dem Filter geschehen kann, sondern derart vorgenommen werden mufste, dafs man dieselben in Bechergläsern mit dem Extractionsmittel digerirte, absetzen liefs und decantirte. Nur auf diese Weise war es möglich, durch wiederholte Behandlung der Substanz mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und hierauf wieder mit Aether die Niederschläge vollständig frei von beigemengtem freien Schwefel zu erhalten. *Aurosulfid*, Au_2S.

---

[1]) Ber. 1887, 2369, 2704, ausführl. L. Hoffmann, Inauguraldissertation, Erlangen 1887. — [2]) JB. f. 1874, 293.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine neutrale Goldchloridlösung, so erhält man nur Producte von wechselnder Zusammensetzung; das Gleiche ist der Fall, wenn man eine salzsaure Lösung von Goldchlorid anwendet. Bessere Resultate erhält man, wenn man von reinen Auroverbindungen, z. B. dem beständigen *Aurocyanid*, ausgeht. Dasselbe, nach der Methode von Himly[1]) bereitet, wird in der gerade genügenden Menge Cyankalium gelöst und dann bis zur vollständigen Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Flüssigkeit war zuerst klar geblieben, beim Versetzen mit Salzsäure färbte sie sich braun und beim Kochen schied sich ein schwerer Niederschlag aus, der nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff die Zusammensetzung des Aurosulfids zeigte. Das *Aurosulfid* ist im trockenen Zustande braunschwarz, feucht besitzt es eine stahlgraue Farbe, auf Porcellan giebt es einen schwarzen Strich. Im frisch gefällten Zustande löst es sich in Wasser zu einer braunen klaren Flüssigkeit, auf Zusatz von Salzsäure scheidet es sich wieder ab. Diese Löslichkeit des Aurosulfids ist eine Thatsache, die die Zugehörigkeit des *Goldes* zu der Natriumgruppe befestigen kann. Ist es einmal über Phosphorpentoxyd getrocknet, so löst es sich nicht mehr in Wasser, sondern läfst sich darin in höchst feiner Vertheilung suspendiren, so dafs die Flüssigkeit *Fluorescenz*erscheinungen zeigt und im auffallenden Licht hellgraubraun, im durchfallenden blau erscheint. Von verdünnten Säuren wird es auch beim Kochen nicht angegriffen, dagegen wird es leicht oxydirt von Königswasser, chlorsaurem Kali und Salzsäure sowie anderen ähnlichen Oxydationsmitteln. Die Monosulfide der Alkalien lösen es nur langsam und in geringer Menge, Di- und Polysulfide dagegen leicht zu Sulfosalzen, die, wenn kein Ueberschufs von Polysulfid angewandt wurde, eine grüne Farbe besitzen, anderenfalls aber gelb sind. Producte von constanter Zusammensetzung liefsen sich jedoch nicht erhalten. Kalilauge greift es selbst beim Kochen nicht an, wodurch es sich von den höheren Goldsulfiden unterscheidet. In Cyankalium löst es sich leicht klar auf und fällt aus der Lösung

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 42, 157.

durch Salzsäure wieder aus. Durch diese Behandlung liefsen sich die letzten Spuren von Schwefel beseitigen. Beim Erhitzen auf 240° verliert es allmählich den letzteren und wird in metallisches Gold verwandelt, indem dieser theilweise sich zu Schwefeldioxyd oxydirt, theilweise auch als solcher sublimirt. Es verbrennt daher auch leicht im Sauerstoffstrom. Im trockenen Chlorwasserstoff sublimirt der Schwefel fort ohne Bildung von Schwefelwasserstoff.

Das *Auroaurisulfid* (*Goldsulfürsulfid*), Au_2S_2, von Oberkampf[1]), dessen Existenz nach den Analysen von Fellenberg[2]) und Levol[3]) zweifelhaft geworden war, erhält man auf folgende Weise. Neutrale Goldchloridlösung wird in der Kälte durch Schwefelwasserstoff gefällt, bis die darüber stehende Flüssigkeit farblos geworden ist, der Niederschlag abfiltrirt und der Reihe nach mit absolutem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff behandelt, wodurch ein Sulfid von der obigen Zusammensetzung erhalten wird. Die Reaction vollzieht sich, wie auch durch die Bestimmung der Schwefelsäure nachgewiesen wurde, gemäfs der Gleichung: $8\,AuCl_3 + 9\,H_2S + 4\,H_2O = 4\,Au_2S_2 + 24\,HCl + H_2SO_4$. Das Auroaurisulfid besitzt im trockenen Zustande eine vollkommen schwarze Farbe, und ist feucht im auffallenden Licht gleichfalls tief schwarz. Fein vertheilte Flocken desselben lassen das Licht mit rothbrauner Farbe durch. Auf Porcellan giebt es einen schwarzen Strich. Im Röhrchen erhitzt, verflüchtigt sich ein Theil seines Schwefels als schweflige Säure, der übrige destillirt als solcher fort. Zwischen 250 bis 270° ist die Zersetzung beendet, ohne dafs es möglich war, auf diesem Wege zu einer bestimmten niederen Schwefelverbindung des Goldes zu gelangen. Mit Ausnahme von Königswasser löst das Sulfid sich in keiner Säure; beim Behandeln mit Bromwasser bildet es Auribromid und Schwefelsäure. In Einfach-Schwefelalkalien löst es sich leicht beim Erwärmen mit brauner Farbe, die beim ferneren Erhitzen grüngelb wird. Mehrfach-Schwefelalkalien lösen schon

---

[1]) Ann. chim. phys. [2] 80, 140. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 50, 71. — [3]) JB. f. 1850, 333.

in der Kälte mit grüner Farbe. Von Kalihydrat wird es nicht angegriffen, beim Kochen damit jedoch ein Theil des Goldes reducirt, während ein anderer als Goldoxydkali resp. als Aurosulfidschwefelkalium in Lösung geht. In Cyankalium löst es sich momentan. Im Sauerstoffstrome entzündet es sich beim gelinden Erwärmen. Das *Aurisulfid*, Au_2S_3 von Berzelius, konnte Er weder durch Zusammenschmelzen von Gold mit Kaliumpentasulfid, noch auf nassem Wege durch Auflösen von Auroaurisulfid in Zweifach-Schwefelkalium und Fällen der Lösung mit Säure [1]), noch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Goldoxydnatron erhalten, so dafs die für Aurisulfid gehaltenen Körper wohl nichts anderes sind als Gemenge von Auroaurisulfid mit Schwefel.

A. Lindet [2]) hat Seine [3]) Untersuchungen über die *Verbindungen des Goldchlorids und -bromids mit den entsprechenden Halogenverbindungen des Phosphors*, *Schwefels und Selens* im Zusammenhang ausführlich veröffentlicht.

D. Tivoli [4]) machte Mittheilung über *Goldarsenür*, AuAs. Läfst man Arsenwasserstoff, den man mittelst arseniger Säure und nascirendem Wasserstoff bereitet, in eine absolut ätherische Lösung von Goldtrichlorid eintreten, so entsteht ein pulveriger Niederschlag von *Goldarsenür*, getrocknet ein feines braunes, hygroskopisches Pulver, das bei 120 bis 130° völlig unverändert bleibt; Wasser und Alkohol entziehen ihm langsam Arsen. Mit rauchender Salpetersäure erhält man daraus ungelöst bleibendes Gold und Arsensäure. Von Königswasser wird es vollständig gelöst. Kalte concentrirte Schwefelsäure verändert es nicht, heifse erzeugt Gold, Arsenigsäureanhydrid und schweflige Säure. Auch Kalilauge zersetzt, schneller in der Hitze als in der Kälte, das Goldarsenür, indem schliefslich alles Arsen in arsenigsaures Kalium übergeht und Gold zurückbleibt. Auf ziemlich niedrige Temperatur erhitzt, wird es zersetzt, bei Abschlufs der Luft entsteht Arsen und Gold, bei Zutritt derselben arsenige Säure und Gold.

---

[1]) Vgl. Yorke, JB. f. 1847 u. 1848, 452. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 11, 177 bis 202. — [3]) JB. f. 1884, 451; 1885, 567, 569; 1886, 482. — [4]) Chem. Centr. 1887, 778; Ausz. aus Rendic. R. Acc. Scienze dell' Inst. di Bologna 1886, 105.

R. W. Emerson Mac Ivor[1]) hatte Gelegenheit, das von Ulrich[2]) *Maldonit* genannte *Wismuthgold* (Black gold) zu untersuchen. Es zeigte keinen krystallinischen Charakter, war hämmerbar und die frische Bruchfläche hatte ein silberweifses glänzendes Aussehen, das sich jedoch an der Luft bald trübte und schliefslich vollkommen schwarz wurde; es schmolz leicht auf der Kohle und hinterliefs beim Rösten in der Oxydationsflamme ein Goldkorn unter Bildung eines Beschlages von Wismuthoxyd. Schwefel und Tellur waren nicht vorhanden. Beim Lösen in Königswasser hinterblieb etwas Kieselsäure. Die Analyse ergab 64,21 Proc. Gold, 34,40 Proc. Wismuth und 1,39 Proc. kieselsäurehaltige Substanz. Dieselbe entspricht nach Abzug der Kieselsäure der Formel Au_2Bi.

A. Cossa[3]) hat die Eigenschaften einiger *Ammoniakverbindungen des Platins* näher untersucht. Läfst man auf *Platosodiamminchlorür*, $Pt(NH_3)_4Cl_2$, (Chlorür der ersten Reiset'schen Base) eine möglichst neutrale Lösung von Platinchlorid oder besser von Natriumplatinchlorid bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so resultirt als gelbe unlösliche amorphe Masse das *Chloroplatinat* jener Base, $Pt(NH_3)_4Cl_2 . PtCl_4$. Dieses Doppelsalz verwandelt sich allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, sofort beim Kochen, in das mit ihm isomere *Chloroplatinit des Platinodiammins*, $PtCl_2(NH_3)_4Cl_2 . PtCl_2$, von Clève[4]), wenn die beiden reagirenden Salze in gleicher molekularer Menge angewandt worden waren, oder, wenn ein Ueberschufs von Platinchlorid vorlag, in das *grüne Salz* von Magnus, resp. *Platinodiamminchlorür*, sofern das Platosodiamminchlorür überwog. Die Bildung des *Platosodiamminchlorplatinats* ist nur von der Temperatur, nicht aber von dem relativen Mengenverhältnifs der auf einander reagirenden Substanzen, oder von der Concentration der Flüssigkeit abhängig. Jedoch zersetzt sich das Salz bei vorhandenem Ueberschufs an Platinchlorid rascher. Behandelt man das

---

[1]) Chem. News 55, 191. — [2]) JB. f. 1870, 1270; 1875, 1197. — [3]) Chem. Centr. 1887, 330 Ausz. aus Atti R. Acad. Scienze di Torino 22 (9. Jan.); Gazz. chim. ital. 17, 1 bis 11. — [4]) JB. f. 1867, 324.

Chloroplatinat des Platosodiammins mit einer kalten Lösung von Kaliumplatinchlorür, so geht dasselbe rasch und glatt nach der Gleichung: $Pt(NH_3)_4Cl_2 . PtCl_4 + 2 KCl.PtCl_2 = Pt(NO_3)_4 Cl_2 . PtCl_2 + 2 KCl.PtCl_4$, in das grüne Salz von Magnus und Kaliumplatinchlorid über. Beim Kochen des Chloroplatinits von Clève mit dem Chlorür von Reiset in wässeriger Lösung erhält man gleichfalls das grüne Salz von Magnus (Chloroplatinit des Platosodiammins), $Pt(NH_3)_4Cl_2 . PtCl_2$). Wird das Chloroplatinit von Clève andererseits mit schwach salzsaurem Wasser kurze Zeit gekocht, so zerfällt es glatt in das Chlorür von Gros (Platinodiamminchlorür $Cl_2Pt(NH_3)_4 . Cl_2$) und in Platinchlorür.

E. Pomey[1]) hat durch Einwirkung von Propylalkohol auf das von Schützenberger[2]) gewonnene *Phosphorplatinchlorid*, $PCl_3 . PtCl_2$, den *Propyläther der platinchlorürphosphorigen Säure* dargestellt. Das Phosphorplatinchlorid löst sich in grofser Menge im Propylalkohol auf, die Mischung erwärmt sich und es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure. Nach Beendigung der Reaction versetzt man mit viel Wasser, wodurch ein gelber krystallinischer Körper gefällt wird, den man durch Krystallisation aus Alkohol reinigen kann. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $P(OC_3H_7)_3 . PtCl_2$.

H. Debray[3]) hat Seine[4]) früheren Untersuchungen über *krystallisirte Legirungen des Zinns mit den Platinmetallen* wieder aufgenommen. Zur Darstellung derselben schmilzt man in einem Porcellantiegel die in ein feines Pulver verwandelten Platinmetalle mit der 20-, 30- und selbst 50 fachen Menge Zinn zusammen und behandelt dann den langsam erkalteten Regulus mit verdünnter oder concentrirter Salzsäure. *Platinzinnlegirung.* Man kann eine solche nur durch die Einwirkung einer sehr verdünnten Säure auf einen 2 Proc. Platin enthaltenden Zinnregulus erhalten. Derselbe löst sich langsam auf und seine Oberfläche bedeckt sich mit glänzenden Blättchen, welche man leicht von der nicht angegriffenen Masse ablösen kann. Behandelt man

---

[1]) Compt. rend. 104, 364. — [2]) JB. f. 1870, 384. — [3]) Compt. rend. 104, 1470. — [4]) JB. f. 1859, 237.

eine 10procentige Platinlegirung mit verdünnter Säure, so sieht man an dem Regulus grofse Flächen auftreten, welche sich aber nicht von dem übrigen Theil desselben trennen lassen, weil die Wirkung der verdünnten Säure bald aufhört und eine concentrirte Säure oder Anwendung von Wärme die Krystalle verändert sowie in schwärzliche Schuppen von wechselnder Zusammensetzung umwandelt. Es müssen auf 1 Thl. Platin 50 Thle. Zinn vorhanden sein, um die Krystalle leicht isoliren zu können. Die Zusammensetzung dieser glänzenden Blättchen ist $PtSn_4$. *Rhodiumzinnlegirung*, $RhSn_3$, erhält man leicht in kleinen glänzenden Krystallen, wenn man eine dreiprocentige Rhodiumzinnlegirung mit mäfsig verdünnter Salzsäure bei 0° behandelt. *Iridiumzinnlegirung*, $IrSn_3$, gewinnt man wie die vorhergehende in kleinen Krystallen, wahrscheinlich regulären Octaëdern aus einer 6 Proc. Iridium enthaltenden Zinnlegirung. *Rutheniumzinnlegirung*, $RuSn_3$, erhält man in schönen Krystallen, indem man Ruthenium mit seinem zehnfachen Gewicht Zinn zusammenschmilzt und den langsam erkalteten Regulus mit einer mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnten Salzsäure behandelt. — Das *Osmium* schmilzt bekanntlich nicht mit Zinn zusammen, sondern krystallisirt in diesem Metall.

Derselbe[1]) hat auch die Veränderungen untersucht, welche die *Legirungen der Platinmetalle* durch Säuren erleiden. Läfst man die obige *Platinzinnlegirung*, $PtSn_4$, längere Zeit mit sehr verdünnter Salzsäure in Berührung, so verwandelt sie sich langsam im Laufe mehrerer Tage in schwarze, graphitartige Blättchen [2]). Diese Umwandlung der Legirung findet fast augenblicklich statt, wenn eine concentrirte Säure in der Kälte, oder eine verdünnte in der Hitze einwirkt. Die *Legirungen des Rhodiums*, *Iridiums* und *Rutheniums* werden weniger leicht von der Salzsäure angegriffen; mit concentrirter Säure, besonders in der Wärme, bildet sich jedoch auch hier dieser graphitische Rückstand. Diese Rückstände enthalten aufser dem Edelmetall auch noch eine bemerkenswerthe Menge Sauerstoff, Wasser und Zinn, von

---

[1]) Compt. rend. 104, 1577. — [2]) Vgl. Schützenberger, JB. f. 1884, 459.

letzterem, jedoch um so weniger, je länger die Einwirkung der Säure gedauert hat. Sie verhalten sich wie Platinmohr, d. h. sie erhitzen sich mehr oder weniger im Wasserstoff, und können die Explosion von Knallgas veranlassen. Die bei der Berührung mit Wasserstoff verursachte Wärmeentwickelung ist nicht allein auf die Condensation dieses Gases in dem porösen Metall, sondern auch auf die Reduktion und Bildung von Wasser zurückzuführen, und es ist wahrscheinlich, daſs die unter dem Namen *Platinschwarz* bekannten Substanzen überhaupt nur auf diese Weise wirken. Im luftleeren Raume erhitzt, verlieren diese Rückstände ihr Wasser, hierauf tritt eine Verpuffung mit mehr oder weniger, manchmal bis zum Erglühen sich steigernder Lebhaftigkeit ein, ohne daſs jedoch Sauerstoff entweicht. Schlieſslich ist zu merken, daſs sie leichter von Königswasser angegriffen werden als das Metall, das ihnen zu Grunde liegt. Die Zusammensetzung einiger dieser Verbindungen ergab: für die *Platinzinnverbindung*:

Wasser	Sauerstoff	Zinn	Platin
5,0	4,7	43,1	47,2
4,0	5,2	14,6	76,2
0,6	2,2	65,4	31,8
5,4	6,0	38,1	50,5

für die *Rhodiumverbindung*:

Wasser	Sauerstoff	Zinn	Rhodium
2,4	5,5	67,5	24,6
6,0	12,2	35,1	46,7

für die *Iridiumverbindung*:

Wasser und Sauerstoff	Zinn	Iridium
3,0	46,6	50,4

Zink mit den *Platinmetallen* legirt und dann mit Säuren behandelt, giebt ähnliche Rückstände, ohne daſs sich hier vorher krystallisirte Legirungen erhalten lassen, wahrscheinlich deshalb, weil dieselben zu leicht von der Säure verändert werden. Die Zusammensetzung einiger dieser Rückstände ergiebt sich aus folgender Tabelle:

Wasser	Sauerstoff	Zink	Rhodium	Ruthenium	Iridium
2,5	3,8	32,7	60,9	—	—
2,3	3,9	13,7	—	80,1	—
0,5	2,2	29,2	—	—	68,1
2,5	1,8	15,7	—	—	80,0
1,6	2,1	22,3	—	—	74,0

Der Rückstand der *Platinzinklegirung* enthält weder Wasser noch Sauerstoff und verpufft daher auch nicht beim Erhitzen im Vacuum. Mit diesen Rückständen stimmen auch diejenigen überein, welche man beim Auflösen der Legirungen der Platinmetalle mit Blei und Kupfer erhält, wie der schwarze explosive, Stickstoff, Sauerstoff und Wasser enthaltende Körper, der beim Behandeln der *Rhodiumbleilegirung* mit Salpetersäure zurückbleibt [1]). Das *Rhodium* ist das einzige der Platinmetalle, dessen Bleilegirung einen explosiven Rückstand giebt. *Ruthenium* und *Iridium* krystallisiren nur darin, während sich *Platin* mit dem *Blei* legirt, aber beim Behandeln mit Salpetersäure einen diese beiden Metalle enthaltenden Rückstand hinterläfst. Mit den Legirungen des *Kupfers* und der *Platinmetalle* erhält man folgende Resultate. Das mit Kupfer legirte *Rhodium* löst sich vollständig in der Salpetersäure auf; die anderen Platinmetalle lösen sich in beträchtlicher Menge, hinterlassen jedoch einen schwarzen explosiven Rückstand, der Kupfer, Stickstoff und Sauerstoff enthält, Beim *Iridium* und *Ruthenium* findet man einen Theil der Metalle dem schwarzen Rückstand als krystallinisches Pulver beigemengt. Ein Theil des Metalls hat sich in dem Kupfer gelöst und ist darin krystallisirt. Eine Erklärung für diese Erscheinungen, sowie dafür, dafs sich die sonst in Säuren nicht löslichen Platinmetalle als solche Legirungen grofsentheils schon in verdünnten Säuren lösen, findet Er [2]) in dem Auftreten elektrischer Ströme, welche durch die Berührung der ungleichartigen Metalle hervorgerufen werden, und welche auch die Oxydation eines Theils dieser Platinmetalle zu solchen sauerstoffhaltigen explosiven Körpern veranlassen.

[1]) JB. f. 1880, 368. — [2]) Compt. rend. 104, 1667.

Osmond und Werth[1]) bemerkten zu diesen Untersuchungen von Debray, daſs man beim Auflösen des *Stahls* als positive Elektrode eines Bunsen'schen Elements in verdünnter Salzsäure ein aus graphitartigen Blättchen gebildetes Skelett erhalte, welches wesentlich aus Eisen und Kohlenstoff bestehe, aber auch Wasser und gewöhnlich noch überschüssigen Sauerstoff enthalte. Wenn man diese Blättchen im Vacuum zu trocknen versucht, so bemerkt man, wie bei den Rückständen der Legirungen der Platinmetalle, bald mehr oder weniger lebhafte freiwillige Verbrennungserscheinungen. Man sieht daraus, daſs nicht nur der *platinhaltige Stahl*, bei dem es schon Faraday bemerkt hat, solche explosive Rückstände hinterläſst, sondern daſs dies auch bei einem *Stahl ohne Platin*, wenn ein galvanischer Strom gleichzeitig mitwirken kann, der Fall ist.

---

[1]) Compt. rend. 104, 1800.

Organische Chemie.

Allgemeines.

D. Hooper [1]) veröffentlichte Beobachtungen über das Decrepitiren *organischer Verbindungen*.

E. J. Maumené und C. Limb [2]) beschrieben das Verfahren, welches sie anwenden, um das *Hydrat* der *Oxalsäure*, $C_2H_2O_4 . 2H_2O$, zu erhalten, darin bestehend, dafs lufttrockene Krystalle derselben neben wasserfreie Oxalsäure unter eine Glocke gebracht werden.

Nach Dreyfuss [3]) läfst sich die *Oxydationsgeschwindigkeit organischer Verbindungen* zu deren Erkennung und als Kriterium für deren Reinheit verwerthen. Er bestimmt dieselbe in folgender Weise. Als Titerflüssigkeiten dienen eine Permanganatlösung, welche einer 0,01 procentigen Oxalsäure (krystallisirte) gleichwerthig ist, und eine Indigcarminlösung, von welcher 10 ccm gerade 5 ccm der Permanganatlösung entsprechen. Je 50 ccm einer einprocentigen Alkohollösung und einer Lösung der zu untersuchenden Verbindung werden mit je 25 Tropfen Schwefelsäure und mit 10 ccm Permanganatlösung versetzt; nachdem jede der Lösungen fünf Minuten gestanden hat, titrirt man mit denselben je 10 ccm der Indigcarminlösung. Die

---

[1]) Chem. News 56, 202. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 48, 77. — [3]) Compt. rend. 105, 523.

Lösung der zu untersuchenden Substanz wird, nach dem Ergebniſs der Versuche concentrirt oder verdünnt, von neuem geprüft, bis die Alkohollösung und zu prüfende Substanzlösung gleichwerthig sind. Die reciproken Werthe der Procentgehalte auf die Weise gleichgestellter Flüssigkeiten werden als *relative Oxydationsgeschwindigkeiten* bezeichnet. Dreyfuss theilte eine Reihe von Oxydationsgeschwindigkeiten mit, deren Werthe zwischen 0,2 und 10000 variiren; Er führt unter den untersuchten Verbindungen auch ganz unlösliche auf.

C. Willgerodt[1]) hat die Prüfung der Elemente, betreffs ihrer Fähigkeit, die *Halogene substituirend* zu übertragen, fortgesetzt und die früher gegebene Regel[2]) für *Indium* und *Gallium* bestätigt gefunden. *Indium* selbst wirkt nicht übertragend, weil es in Benzol von Chlor fast gar nicht angegriffen wird, als Chlorid aber wirkt es als guter Ueberträger; aus dem Reactionsproduct wurde p-Dichlorbenzol isolirt. — *Gallium* wird in Benzol sofort durch Chlor angegriffen, während Salzsäure entweicht; es entsteht in Hauptmenge Mono- und Dichlorbenzol und auſserdem *Benzolhexachlorid*. — Die vier Elemente der Borgruppe: Al, Ga, In, Tl vermögen gleichfalls Halogene zu übertragen und sämmtliche Elemente der sechsten Periode: In, Sn, Sb, Te, J sind nicht minder gute Ueberträger.

Derselbe[3]) untersuchte auch die folgenden Elemente in Bezug auf ihre Wirksamkeit als *Halogenüberträger*. *Yttrium*, als Metall, als wasserhaltiges und wasserfreies Chlorid geprüft, wirkt nicht übertragend. *Lanthan*, als Metall angewandt, ist ein schwacher Halogenüberträger. — *Titan* und *Germanium* wirken nicht, dagegen *Zirkonium* ausgezeichnet chlorirend; *Cer*, als Metall, als wasserhaltiges und wasserfreies Chlorid versucht, erwieſs sich als unwirksam. *Thorium* ist ein äuſserst schwacher Ueberträger. — *Vanadin* wirkt als Ueberträger; wie es scheint, bildet sich bei der Chlorirung das Tetrachlorid. Auch *Niobium* wirkt übertragend; *Didym* ist unwirksam; *Tantal* ist Ueberträger. — *Chrom*, als Chlorid wirkt nicht. — *Schwefel* erwies

[1]) J. pr. Chem. [2] 35, 142. — [2]) Willgerodt, JB. f. 1886, 505 f. — [3]) J. pr. Chem. [2] 35, 391.

sich bei neuer Prüfung in Form von Schwefelchlorür als nicht übertragend; das frühere positive Ergebnifs wird auf die Anwendung unreinen Schwefels zurückgeführt. — *Uran* wirkt als ausgezeichneter Ueberträger, wenn es als Uranchlorür, UCl_4, angewandt wird. — Die früher[1]) angegebene Beziehung der Uebertragungsfähigkeit der Elemente mit ihren Verbindungsformen und Atomgewichten findet Willgerodt bestätigt, nur Yttrium, Cer und Didym bilden eine Ausnahme, weshalb Er an der Zuverlässigkeit der betreffenden Atomgewichtsbestimmungen zweifelt. — Die Löslichkeit der übertragenden Verbindung spielt eine Rolle bei der Fähigkeit, Halogene zu übertragen; deshalb wirken die Halogenverbindungen in manchen Fällen leichter übertragend als die Elemente selbst. — Gute Ueberträger sind: *Gold*, *Aluminium*, *Gallium*, *Indium*, *Tellur*, *Zirkon*, *Zinn*, *Antimon*, *Wismuth*, *Jod* und *Eisen*. — Antimon und Eisen wirken in jeder geprüften Verbindungsform als Ueberträger, nur das Ferrocyankalium erwies sich als unwirksam.

G. S. Neumann[2]) fand, dafs concentrirte Schwefelsäure als *Jodüberträger* wirkt. — Trägt man in auf 170° erwärmte Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,840) unter häufigem Umschütteln *Monojodbenzol* ein und erwärmt zwei Stunden lang auf 170 bis 180°, so entsteht *p-Dijodbenzol*, *Monojodbenzolsulfosäure* und Benzolsulfosäure. Grössere Menge von Schwefelsäure vermehrt sowohl die Ausbeute an Sulfosäuren als an Dijodbenzol; bei längerer Dauer der Einwirkung scheint die Jodübertragung zu überwiegen, noch mehr ist dieses der Fall bei höherer Reactionstemperatur. — Aus *o-* und *p-Monojodtoluol* entstehen in gleicher Weise auf dem Wasserbad *Monojodtoluolsulfosäuren*, Toluolsulfosäuren und identische *Dijodtoluole*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}J_{2[2,4]}$, sowie *Trijodtoluole*. — Das erhaltene *Dijodtoluol*, Siedepunkt 293 bis 295°, wurde durch verdünnte Salpetersäure zu *Dijodbenzoësäure*, vom Schmelzpunkt 169 bis 170°, oxydirt. — Das *Trijodtoluol*, $C_6H_2CH_{3[1]}J_{3[2,4,6]}$, siedet über 300° und krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 118 bis 119°. — Aus *o-* und

---

[1]) JB. f. 1886, 505 f. — [2]) Ann. Chem. **241**, 33. Ber. 1887, 581.

p-Monojodphenol entsteht durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei — 10° *Dijodphenol* (Schmelzpunkt 72°), *Monojodphenolsulfosäure* und Phenolsulfosäure. — Das *Dijodphenol*, $C_6H_3(OH)_{[1]}J_{2[2,4]}$, liefert mit concentrirter Salpetersäure Pikrinsäure, mit Acetylchlorid giebt es ein *Acetat*, $C_6H_3J_2OCOCH_3$ (Schmelzpunkt 70°). — Nach Vater krystallisirt das letztere rhombisch, $a:b:c = 0{,}731:1:0{,}832$; die Krystalle des sich vom o-Monojodphenol ableitenden Acetats zeigten einen von den anderen abweichenden Habitus. — Sowohl *o-* als *p-Monojodphenol* geben beim Kochen mit Salpetersäure Pikrinsäure. — Die Kalischmelze des o-Monojodphenols, nach Körner[1]) ausgeführt, liefert *Brenzkatechin*, aber kein Resorcin oder Hydrochinon. Die Natronschmelze des p-Monojodphenols liefert *Hydrochinon*, dagegen nicht Resorcin. — Erhitzt man Jod (20 g), *Benzol* (160 g) und concentrirte Schwefelsäure (200 g) in Röhren 24 Stunden auf 150°, so entsteht viel Schwefligsäure, Benzolsulfosäure und *Monojodbenzol* (21,5 g); bei einem zweiten Versuch mit weniger Benzol wurde auch Dijodbenzol erhalten. — Die Resultate der meist quantitativ verfolgten Versuche fasst Neumann zusammen: Jodbenzol, o- und p-Jodtoluol, o- und p-Jodphenol reagiren mit concentrirter Schwefelsäure, entsprechend den Gleichungen $C_mH_nJ + H_2SO_4 = C_mH_{n-1}JSO_3H + H_2O$; $2C_mH_nJ + H_2SO_4 = C_mH_{n-1}J_2 + C_mH_nSO_3H + H_2O$; bei den Jodtoluolen kommt hinzu der Process: $3C_mH_nJ + 2H_2SO_4 = C_mH_{n-2}J_3 + 2C_mH_nSO_3H + 2H_2O$. — Die Gegenwart der Methyl- und Hydroxylgruppe beeinträchtigt die Sulfurirung und befördert die Jodübertragung. Das Jod tritt in die Parastellung zum Jod im Jodbenzol, in die Metastellung zum Jod bei besetzter Parastellung.

V. Meyer[2]) berichtete in einer Mittheilung: „Ueber die *negative Natur der Phenylgruppe*“ über Untersuchungen, welche durch die Frage veranlafst waren, ob aufser der Nitrogruppe, den Carbonylen, den Cyangruppen, auch andere Atomgruppen, z. B. Phenyl, organischen Verbindungen die Fähigkeit verleihen,

---

[1]) Körner, JB. f. 1867, 615. — [2]) Ber. 1887, 534.

an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome gegen Metallatome auszutauschen und jene dadurch analog dem Acetessigäther oder Malonsäureäther zu Synthesen verwendbar machen. Nach Versuchen von Oelkers lassen sich aus *Desoxybenzoïn* durch Vermittelung einer Natriumverbindung dessen Homologe gewinnen. Nach Rattner kann in *Dibenzylketon* das Benzyl eingeführt werden. Phenylessigäther ist nicht in jenem Sinne reactionsfähig, dagegen reagirt *Dinitrophenylessigäther* mit Diazobenzolchlorid analog dem Acetessigäther. *Benzylcyanid* kann in *Benzylbenzylcyanid*, $C_6H_5CH(CH_2C_6H_5)CN$, übergeführt werden. *Thionylbenzylketon*, $C_4H_3SCO{-}CH_2C_6H_5$, kann ebenfalls in seine Homologen verwandelt werden.

In einer zweiten Mittheilung[1]) berichtete V. Meyer über die Fortsetzung der vorerwähnten Untersuchungen. Es wurde die Frage verfolgt, welche Körper sich dem Desoxybenzoïn und Benzylcyanid analog verhalten, und ob diese dann auch in ihrem Verhalten gegen Salpetrigsäure und Diazobenzol dem Acetessigäther und Nitroäthan entsprechen. Als indifferent erwiesen sich die Amide $C_6H_5{-}CH_2{-}CON(C_2H_5)_2$ und $C_6H_5{-}CH_2{-}CON(C_6H_5)_2$, Hydrozimmtsäurenitril, Zimmtsäurenitril, Phenylbenzylsulfon $C_6H_5{-}SO_2{-}CH_2C_6H_5$, Diphenylmethan und Triphenylmethan; Nitroderivate dieser letzteren werden durch Natriumalkoholat in violette Körper übergeführt. Aufserdem sind auch indifferent Diphenylessigäther und merkwürdigerweise Benzoïn, Acetylbenzoïn; im *Desoxybenzoïn* sowohl wie *Benzylcyanid* konnte nur ein Wasserstoffatom ersetzt werden; die Verbindungen $C_6H_5CH(CH_2C_6H_5)COC_6H_5$ und $C_6H_5CH(CH_2C_6H_5)CN$ konnten nicht weiter substituirt werden. — Ganz analog dem Benzylcyanid verhält sich *p-Phenylendiessigsäurenitril*, welches in ein Dibenzylderivat übergeführt wurde. Aehnlich dem Phenyl wirken andere aromatische Radikale, z. B. Naphtyl und Xylyl, acidificirend in Verbindungen, welche dem Benzylcyanid und Desoxybenzoïn analog constituirt sind. — Auch mit *Diazobenzol* und Salpetrigsäure reagiren Desoxybenzoïn und Benzylcyanid;

[1]) Ber. 1887, 2944.

die mit Diazoverbindungen entstehenden Producte sind unbeständig, dagegen liefert die Einwirkung von Salpetrigsäure gut charakterisirte *Isonitrosoderivate*.

A. P. N. Franchimont[1]) behandelte den Einfluſs der sogenannten *negativen Atomgruppen* auf die Eigenschaften der *Verbindungen*, mit hauptsächlicher Berücksichtigung Seiner früheren Untersuchungen[2]). Während *Methan* und *Essigsäure* von Salpetersäure nicht angegriffen werden, unterliegen die *Malonsäure* und ihre Homologen deren Einwirkung[3]); zwei benachbarte Carboxylgruppen genügen also, um die Verbindung gegen Salpetersäure reactionsfähig zu machen. Auch das Carbonyl übt diesen Einfluſs aus, wie die Bildung von Nitrokohlenwasserstoffen aus Acetonen zeigt. Es wird in diesen Fällen die Entstehung unbeständiger, directer Nitrosubstitionsproducte angenommen. — Mit Stickstoff verbundene Wasserstoffatome werden bei Einwirkung von Salpetersäure ersetzt, wenn mit denselben zu gleicher Zeit ein Säurerest verbunden ist. Ammoniak, Methylamin und Dimethylamin bilden nur Salze mit Salpetersäure, Acetamid aber wird sofort unter Bildung von Essigsäure und Stickoxydul zerlegt; aus einigen Amiden entstehen beständige Nitroderivate. Zwei Säureradikale machen die Amide, wie das *Diacetamid*, gegen Salpetersäure beständiger; ein zweiwerthiges Säureradikal, wie im Succinimid, hebt die Reactionsfähigkeit ganz auf. — Auch die Derivate des *Harnstoffs* werden durch Salpetersäure zersetzt, auſser, wenn der Harnstoffrest mit anderen Atomen eine geschlossene Kette bildet. — Der Vergleich des *Succinimids* oder *Bernsteinsäureanhydrids* mit dem Aethylencarbimid, bezüglich ihres Verhalten gegen Salpetersäure, zeigt, dass die Imidgruppe unter Umständen eine benachbarte CH_2-Gruppe mehr beeinfluſst als das Carbonyl, denn die erstgenannten Verbindungen werden durch Salpetersäure nicht verändert, das *Aethylencarbimid* aber giebt ein Dinitroderivat; das *Hydantoïn* giebt ein Mononitroderivat. Der Vergleich des Ace-

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 6, 224. — [2]) Franchimont, JB. f. 1885, 1313; JB. f. 1886, 1289 u. dieser JB.: Säuren der Fettreihe (Verhalten gegen wasserfreie Salpetersäure). — [3]) Franchimont, JB. f. 1885, 1316 f.

tons und Dimethylamins läfst dagegen den Einflufs des Carbonyls gröfser erscheinen als den der Imidogruppe. — Die Cyangruppe beeinflufst die Reactionsfähigkeit benachbart gebundener Wasserstoffatome gegenüber Salpetersäure nicht. — Unter dem Einflufs negativer Atomgruppen, wie in der Isobernsteinsäure, erlangt das (vielleicht schwach negativ zu nennende) Methin die Reactionsfähigkeit gegen Salpetersäure. — In *Benzol* beeinflussen möglicherweise zwei Methingruppen die Reactionsfähigkeit einer dritten gegen Salpetersäure; mit der Anhäufung mehrerer negativer Nitrogruppen aber erlischt dieselbe wieder. Aehnliche Verhältnisse mögen bei dem Verhalten des Nitro- und Dinitroäthans und auch des Pyridins gegen Salpetersäure eine Rolle spielen.

A. Combes[1]) theilte eine umfangreiche Untersuchung über Synthesen mittelst Aluminiumchlorid in der Fettreihe[2]) mit. — *Acetylchlorid* reagirt heftig mit *Aluminiumchlorid* unter Ausscheidung einer festen Verbindung; um die Umsetzung zu Ende zu führen, verdünnt man das Acetylchlorid mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, oder man läfst Acetylchlorid (6 Mol.) tropfenweise in das mit Rückflufskühler versehene, auf dem Wasserbade erwärmte Gefäfs fliefsen, welches Aluminiumchlorid (1 Mol.) und das Verdünnungsmittel enthält. Die entstehende feste weifse *Verbindung* $C_{12}H_{14}O_6Al_2Cl_8 = (CH_3-CO-CH_2-CO-CH_2-CCl_2O-)_2 Al_2Cl_4$ oder $Al_2 \equiv [-O-CCl(CH_3)-CH_2-CClO-CH_2-CCl_2O-]_2$, bildet durchscheinende kleine Blättchen; sie zersetzt sich an feuchter Luft. Mit Benzol auf 100° erhitzt, liefert die Verbindung Acetophenon. Trägt man sie unter Kühlung im Wasser ein und schüttelt mit Chloroform aus, so hinterläfst dieses beim Verdunsten das *Acetylaceton*, $C_5H_8O_2 = CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$. Aus 500 g Acetylchlorid wurden 180 bis 190 g Acetylaceton erhalten. Es ist eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit vom Siedep. 136° (corr.) 744 mm und dem spec. Gewicht bei 15° = 0,987; es ist leicht löslich in Wasser, namentlich, wenn dieses Salzsäure enthält, es mischt sich mit Alkohol, Aether und Chloroform. Es

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 12, 199 bis 275; Compt. rend. 104, 855; Bull. soc. chim. [2] 48, 465, 615. — [2]) JB. f. 1886, 509.

vereinigt sich mit Natriumdisulfit ohne eine gut charakterisirte Verbindung zu liefern. In wässriger Lösung reagirt es mit *Hydroxylamin* unter Bildung des *Monoxims*, $C_5H_9NO_2$, und *Dioxims*, $C_5H_{10}N_2O_2$, welche der Flüssigkeit durch Aether entzogen werden. Beim Destilliren desselben bleibt das Dioxim zurück. Das *Monoxim* ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 144 bis 145°. Das *Dioxim* krystallisirt aus Aether in schönen Krystallen, welche bei 149 bis 150° schmelzen. — Mit Phenylhydrazinchlorhydrat (2 Mol.) und Natriumacetat giebt das Acetylaceton auf dem Wasserbad erwärmt, das *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{20}N_4$, eine Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, deren Siedepunkt bei 270 bis 270,5° (760 mm) liegt. — Durch Alkalien wird das Acetylaceton gespalten in Aceton und Essigsäure. — Durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid (167 g) auf Acetylaceton (40 g), welche sehr heftig und durch Eiskühlung und langsames Zugeben des Chlorids zu mäfsigen ist, entsteht unter gleichzeitiger Bildung von Chlorwasserstoff *Valerylendichlorid*, $C_5H_6Cl_2$, welches durch Zusatz von Eis aus dem Reactionsproduct abgeschieden wird; es destillirt bei 145°. Am Lichte verändert es sich unter Schwärzung und Verdickung; mit Brom vereinigt es sich leicht zu einem beständigen Tetrabromid, $C_5H_6Cl_2Br_4$. — Die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Valerylendichlorid im Wasserbad, und nachherige Destillation mit Wasserdampf, liefert den unangenehm riechenden *Aether*, $C_{11}H_{10}O = CH{\equiv}C{-}CH_2{-}C(OC_2H_5){=}CH_2$, vom Siedepunkt 155° neben einer geringen Menge einer unter 100° destillirenden Verbindung. Die gefundene Dampfdichte (3,87) entspricht der obigen Formel; er geht beim Stehen am Lichte in ein schwarzes dickes Oel über. Mit ammoniakalischer Silber- und Kupferlösung giebt der Aether unbeständige Fällungen; mit Brom vereinigt sich derselbe energisch zu einem Tetrabromid. Die neben dem Aether entstehende, unter 100° destillirende Verbindung giebt in alkoholischer Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung goldgelbglänzende Täfelchen, welche beim Erwärmen mit Knall zerfallen; in ihr liegt das *Diacetylenmethylen*, $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$, vor. — In alkalischer Lösung wird

Acetylaceton gespalten, man erhält daher durch Reduction derselben mit Natriumamalgam die Reductionsproducte des Acetons, nämlich Isopropylalkohol und Pinakon; reducirt man dagegen in salzsaurer oder essigsaurer Lösung vorsichtig mit Natriumamalgam, so erhält man das *secundäre Amylenglycol*, $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH(OH)-CH_3$. Während der Reduction darf nur wenig überschüssige Salzsäure vorhanden sein; der wässerigen Lösung wird das Glycol (Siedepunkt 177°) durch Chloroform entzogen und durch Destillation gereinigt; in der Kälte wird es syrupdick, aber auch bei — 20° nicht fest; es riecht unangenehm und schmeckt süfslich bitter. Neben dem Amylenglycol entsteht eine bei 270° destillirende, gelbliche, wie das Glycol riechende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_3$, in welcher das *Anhydrid*, $CH_3-C(OH)-CH_2-(CH_3)C-O-C(CH_3)-CH_2-C(OH)-CH_3$, eines vieratomigen Alkohols vorliegt. — Bei mehrstündigem Erhitzen des Acetylacetons mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,8) auf 180 bis 185°, bildet sich *normales Pentan*, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$; eine bewegliche Flüssigkeit, nach Petroläther riechend, vom Siedepunkt 37 bis 38°. Erhitzt man acht Stunden auf 100 bis 105°, so entsteht als Hauptproduct das bei 145 bis 150° siedende *secundäre Amyljodid*, $CH_3-CHJ-CH_2-CH_2-CH_3$. Dagegen erhält man in kleiner Menge das secundäre *Amylenjodid*, $CH_3-CHJ-CH_2-CHJ-CH_3$, wenn die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Acetylaceton bei 95° stattfindet und zwei Stunden dauert; es destillirt nicht ganz unzersetzt bei 180 bis 185°. — Chlor wirkt auf Acetylaceton heftig ein, in der Wärme bei 120 bis 130°, und im Sonnenlicht geht die Einwirkung bis zur Bildung des *Hexachloracetylacetons*, $CCl_3-CO-CH_2-CO-CCl_3$; dieses ist eine bei 258° unter Zersetzung destillirende, farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 190 bis 195° (20 mm). — Mit Natriumcarbonat (1 Mol.) setzt sich das Hexachlorid (2 Mol.) um unter Bildung von *Trichloraceton*, $CCl_3-CO-CH_3$, welches unter 180° destillirt; mit Ammoniak liefert dieses Chloroform. — Die andauernde Einwirkung von Brom auf Acetylaceton in der Wärme führt zur Bildung von *Hexabromacetylaceton*, $CBr_3-CO-CH_2-CO-CBr_3$, welches aus

alkoholfreiem Aether in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 107 bis 108° krystallisirt. Mit Natriumcarbonat liefert dasselbe leicht *Tribromaceton*, welches sich mit Ammoniak unter Bildung von Bromoform umsetzt. — Unter nicht festgestellten Bedingungen führt die Zersetzung des Hexabromids zu Hexa- und Pentabromaceton. — Durch concentrirte Salpetersäure wird Acetylaceton zersetzt unter Bildung von Essigsäure, und bei möglichst nieder gehaltener Temperatur entsteht auch Nitromethan. — Beim Einleiten von *Ammoniak* in die ätherische Lösung des *Acetylacetons* scheidet sich die Verbindung $CH_3CO-CH(NH_4)-CO-CH_3$, in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen ab; sie zerfällt an der Luft unter Abspaltung von Ammoniak; im geschlossenen Gefäfs zersetzt sie sich in Aceton und Acetamid. — Mit *Anilin* setzt sich Acetylaceton in gelinder Wärme unter Wasseraustritt um und es entsteht eine angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 285 bis 288°. — In Aether gelöst, giebt Acetylaceton mit Natrium eine weifse *Natriumverbindung*, $CH_3-CO-CHNa-CO-CH_3$; mit Jodäthyl setzt sich diese in der Wärme um und liefert *Aethylacetylaceton*, $CH_3-CO-CH(C_2H_5)-CO-CH_3$, vom Siedepunkt 178 bis 179°; welches durch Kalilauge in *Methylpropylketon*, $CH_3-CO-C_3H_7$, und Essigsäure gespalten wird. Jenes ist im Wasser weniger löslich als Acetylaceton; es vereinigt sich mit Natriumdisulfit, aber ohne eine krystallisirende Verbindung zu liefern. — Das auf analoge Weise mit Isoamyljodid dargestellte *Isoamylacetylaceton*, $CH_3-CO-CH(C_5H_{11})-CO-CH_3$, vom Siedepunkt 220 bis 225°, wird durch Kalilauge zersetzt und liefert dabei das *Methylhexylketon* [1]), $CH_3COC_6H_{13}$. — Aethylacetylaceton giebt mit Natrium und Jodäthyl behandelt *Diäthylacetylaceton*, $CH_3-CO-C(C_2H_5)_2-CO-CH_3$, einen Körper vom Siedepunkt 200 bis 205°. — Bei der Reinigung des rohen Acetylacetons durch Destillation bleibt ein Rückstand, welcher aus Aether krystallisirt, kleine rothe Krystalle giebt; in diesen liegt die *Aluminiumverbindung* des *Acetylacetons*, $(C_5H_7O_2)_6Al_2$, vor; diese schmilzt bei 167° und verflüchtigt sich

---

[1]) JB. f. 1857, 359.

bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung. — Versetzt man das Einwirkungsproduct von Aluminiumchlorid auf Acetylchlorid mit Alkohol, so findet heftige Reaction statt; Wasser löst die ganze Masse alsdann mit rother Farbe und der wässerigen Lösung entzieht Chloroform Acetessigäther. — Trägt man die *Aluminiumverbindung*, $C_{12}H_{14}O_6Al_2Cl_8$, (S. 623) unter guter Kühlung in Alkohol ein und giefst die erhaltene Lösung in Wasser, so wird ein Oel gefällt, welches durch Destillation zu trennen ist in Essigäther, Acetessigäther, *Acetylacetessigäther* [1]), $C_8H_{12}O_4 = CH_3-CO-CH_2-CO-CH_2-COOC_2H_5$, vom Siedepunkt 122 bis 124° (18 mm) und einen rothen Rückstand; dieser wurde durch Krystallisation aus Petroläther und Alkohol geschieden in rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 167° und solche vom Schmelzpunkt 129 bis 130°; die letzteren sind leichter löslich und sind die *Aluminiumverbindung des Acetylacetessigäthers*, $(C_8H_{11}O_4)_6Al_2$; diese wird durch Mineralsäuren nicht zerlegt und zersetzt sich bei höherer Temperatur mit Explosion. — Die durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetylacetessigäther entstehende Verbindung destillirt unter Zersetzung. — Mit Natrium und mit Brom reagirt Acetylacetessigäther heftig. — Die Einwirkung von *Aluminiumchlorid* (20 g) auf *Butyrylchlorid* (43 g) verläuft im Wasserbad bei 60° unter Bildung von theerigen Producten, auch bei Gegenwart von Chloroform; die entstehende Aluminiumverbindung konnte nicht rein erhalten werden. Behandelt man das Reactionsproduct mit Wasser, nimmt die ausgeschiedene, halbfeste grünliche Masse in Chloroform auf und destillirt im Vacuum, so geht bei 216° (14 mm) eine farblose Flüssigkeit über, welche in der Kälte Krystalle abscheidet. Diese wurden abgeprefst und aus Chloroform krystallisirt; sie schmelzen bei 107° und entsprechen dem *Anhydrid einer Dibutyrylbuttersäure*, $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3-CH_2-CH_2-CO-(CH_2)_3-CO-\overline{CH-CH_2-CH_2-CO}$ (?). Aus einem quantitativen Versuch wird geschlossen, dafs bei der vorsichtigen Neutralisirung derselben mit Kalilauge ein Salz, $C_{12}H_{19}O_5K$, entsteht. Die Kali- und Natronsalze krystallisiren

[1]) Vgl. James, JB. f. 1884, 1120.

nicht, das Baryumsalz bildet leicht lösliche feine Nadeln, das flockige Silbersalz zersetzt sich leicht. — Die Einwirkung von Alkohol auf das Rohproduct der Condensation des Butyrylchlorids liefert eine im Vacuum bei 130° siedende Flüssigkeit, den *Butyrylbuttersäureäther*. — *Propionylchlorid* giebt mit Aluminiumchlorid eine stark saure Flüssigkeit vom Siedepunkt 280 bis 285°; auch *Isobutyryl-* und *Valerylchlorid* gehen mit Aluminiumchlorid Verbindungen ein. — *Chloral* reagirt mit Aluminiumchlorid bei 60 bis 70° ohne Salzsäureentwickelung; wirft man das Reactionsproduct in Wasser, so entwickelt sich Salzsäure und es scheidet sich ein Oel ab, welches durch Destillation in eine bei 125° und eine 239,5 bis 240° siedende Flüssigkeit getrennt wurde; die letztere besitzt die Zusammensetzung des Chlorals, sie wird als *Parachloral*, $(C_2HCl_3O)_n$, bezeichnet; die Reduction derselben liefert Alkohol, die Oxydation mit Salpetersäure Trichloressigsäure, durch Kalilauge wird es in Chloroform und Ameisensäure gespalten. — Die Flüssigkeit vom Siedepunkt 125° ist *Tetrachloräthylen*, welches bei genügend langer Einwirkung des Aluminiumchlorids als einziges Reactionsproduct auftritt und zwar in der Theorie entsprechender Menge. — *Paraldehyd* liefert mit Aluminiumchlorid in ziemlicher Menge *Crotonaldehyd*. — Bei der Einwirkung von *Aluminiumchlorid* auf *Chloral* mit *Benzol* entsteht neben dem Dichlorphenylacetaldehyd[1]) *Diphenyldichloräthan*, $(C_6H_5)_2CH-CHCl_2$, in monoklinen Krystallen vom Schmelzpunkt 74°, welches mit nascirendem Wasserstoff Diphenyläthan, $(C_6H_5)_2=CH-CH_3$, liefert. Aufserdem entsteht *Monochlortriphenyläthan*, $(C_6H_5)_2CH-CHCl(C_6H_5)$, in hexagonalen Nadeln vom Schmelzpunkt 84°, und schliefslich *Tetraphenyläthan*, $(C_6H_5)_2CH-CH(C_6H_5)_2$, vom Schmelzpunkt 205°, welches durch Chromsäure zu Benzhydrol (?) oxydirt wird; diese Verbindungen verdanken ihre Entstehung offenbar der vorhergehenden Bildung des Tetrachloräthylens.

C. Wurster[2]) berichtete über Oxydationen durch *Wasserstoffsuperoxyd*. Nach Ihm wird *Hydroxylaminsulfat* durch letzte-

---

[1]) Combes, JB. f. 1884, 530. — [2]) Ber. 1887, 2631.

res bei 40° quantitativ oxydirt, indem Salpetersäure nach der Gleichung $(NH_2OH)_2 . H_2SO_4 + 6 H_2O_2 = H_2SO_4 + 2 HNO_3 + 8 H_2O$ [1]) entsteht; ganz analog verhält sich das salzsaure Hydroxylamin. In alkalischer Lösung entsteht aus demselben durch Oxydation neben Stickoxydul [2]) und Stickoxyd auch Salpetrigsäure. Hydroxylaminsalz und Wasserstoffsuperoxyd bewirken in wässeriger *Phenol*lösung Gelbfärbung, bei 40° entsteht rasch die für *Nitrosophenol* charakteristische Färbung und letzteres kann auch mit Aether ausgeschüttelt werden. *Phenylhydrazin* giebt mit Wasserstoffsuperoxyd Benzol und Diazobenzolimid. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd auf Phenylhydrazin entstehen zuerst gelbe Blättchen des Nitrosophenylhydrazins und aus diesen *Diazobenzolimid* [3]).

In einer „Ueber *Farbstoffbildung* durch Wasserstoffsuperoxyd" betitelten Abhandlung berichtet Derselbe [4]) über Versuche, welche Ihn zu dem Schlufs führen, dafs die Farbstoffbildung in den *Pflanzen* mit dem Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd in Beziehung stehe. — Auf Phenol und Ammoniak wirkt Wasserstoffsuperoxyd nur langsam ein, rascher bei Gegenwart von Aceton, Alkohol oder Oxalsäure, noch besser mit Hydroxylamin. Wenn man eine Emulsion von *Phenol* mit Wasser nach Zusatz von Ammoniak, etwas Sodalösung und Wasserstoffsuperoxyd stark mit Luft schüttelt und sodann *Hydroxylamin* zugiebt, entsteht nach kurzer Zeit eine tiefblaue Färbung. Aus der angesäuerten Lösung nimmt Aether einen rothen Farbstoff auf, welcher identisch ist mit *Phenolchinonimid* [5]). Dieses wird auch leicht erhalten durch Hinzufügen von Ammoniak zu einer wässerigen Lösung von *Benzochinon* und überschüssigem Phenol; es entsteht noch leichter, wenn *p-Monoamidophenol* in Natronlauge gelöst und mit Phenol versetzt an der Luft steht; das blaue Natriumsalz des entstehenden Phenolchinonimids kann der alkalischen Lösung durch Amylalkohol entzogen werden. Ebenso giebt das Einwirkungsproduct von Wasserstoffsuperoxyd auf *Di-*

---

[1]) Die im Original gegebene Gleichung ist unrichtig. (*F.*) — [2]) JB. f. 1877, 228. — [3]) JB. f. 1875, 706. — [4]) Ber. 1887, 2934. — [5]) Hirsch, JB. f. 1880, 732.

methyl-p-phenylendiamin mit Phenol in alkalischer Lösung Phenolchinonimid. Analog dem Phenol verhalten sich andere Phenole, deren Parastelle frei ist; das *Thymochinonimid* aus Thymochinon, *Thymol* und Ammoniak erhalten, bildet nur unbeständige Salze, welche in Wasser schwer lösliche Oele sind, die freie Verbindung ist ein im Wasser unlösliches rothes Oel. Auch aus dem *Cymophenol* wurde ein Chinonimid erhalten. — *Salicylsäure* giebt in Soda gelöst mit Wasserstoffsuperoxyd eine scharlachrothe Färbung, welche indessen durch geringen Ueberschuſs von Superoxyd zerstört wird. — *Tyrosin* liefert mit Chinon einen rubinrothen Farbstoff, der zum Nachweis des Tyrosins benutzt werden kann. — Eine ammoniakalische Lösung von *Resorcin* giebt mit *Wasserstoffsuperoxyd* eine grüne Lösung, die beim Kochen blau wird; auch bei Luftzutritt zu der ammoniakalischen Lösung bildet sich schon ein Farbstoff, welcher identisch ist mit *Resorcinblau* (*Lakmoïd*) [1]. — Viele der vergänglichen *Blüthenfarbstoffe* zeigen nun die allgemeine Eigenschaft der Chinonimide, durch Säuren roth, durch Ammoniak blau gefärbt zu werden. — Resorcin mit Benzochinon und Ammoniak bildet eine grüne Lösung, welche bei Luftzutritt gelb bis braunroth wird; die auftretenden Farbwandlungen erinnern an diejenigen vieler Blätter, in welchen, wie in weiſsgelb und rothgefärbten von Berberis oder denen der Blutbuche auch Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden konnte. — *Brenzkatechin* giebt mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak, mit Chinon und p-Amidophenol Farbstoffe. *Guajacol* liefert mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak ein Chinonimid. — Orcin Erythrin und Orsellinsäure, Phloroglucin, Phloridzin, Salicin und Usninsäure geben in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls *Farbstoffe*; Arbutin und Coniferin bilden mit Benzochinon in alkalischer Lösung grüne Verbindungen, die bei Luftzutritt röthlich werden. — Das *Pyocyanin* [2]) stimmt in seinen Eigenschaften nahezu mit denen des Phenolchinonimids überein.

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp [3]) haben die Ein-

---

[1]) Traub und Hock, JB. f. 1884, 983. — [2]) Lücke, JB. f. 1863, 658. — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 6, 373.

wirkung von *Kaliumhypobromid* auf *Amide* [1]) untersucht. — Löst man *Benzolsulfamid* (7 g) in einer Lösung von 100 g Wasser, 21 g Brom und 35 g Aetzkali und neutralisirt die Lösung mit verdünnter Essigsäure, so fällt ein gelber Körper aus, welcher mit Wasser von 75° zur Entfernung beigemengten Amids zu waschen ist; durch Krystallisation desselben aus Chloroform erhält man schöne rothe Krystalle von *Benzoldibromsulfamid*, $C_6H_5SO_2NBr_2$. Dieses schmilzt bei 115 bis 116° und zersetzt sich unter Gasentwickelung; auch bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad schmilzt es; schnell erhitzt, detonirt es schwach. Durch Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff wird es zersetzt unter Bildung von Benzolsulfamid. In kochendem Wasser ist es wenig und unter Zersetzung löslich. Aus Eisessig krystallisirt es in Tafeln. Nach Behrens krystallisirt es monoklin. Die Entstehung des Dibromids wird durch die Gleichungen $C_6H_5SO_2NH_2 + KOBr = H_2O + C_6H_5SO_2NKBr$; $C_6H_5SO_2NKBr + CH_3COOH = CH_3COOK + C_6H_5SO_2NHBr$; $2C_6H_5SO_2NHBr = C_6H_5SO_2NH_2 + C_6H_5SO_2NBr_2$, ausgedrückt. In Alkalien löst sich das Dibromid leicht: $C_6H_5SO_2NBr_2 + 2KOH = H_2O + KOBr + C_6H_5SO_2NKBr$; und es entsteht das *Kaliumsalz* von *Benzolmonobromsulfamid*, $C_6H_5SO_2NKBr$, in Täfelchen, welche in concentrirter Kalilauge schwer löslich sind; es ist sehr leicht löslich in Wasser und in wässriger oder alkalischer Lösung beständig. Ammoniak wirkt auf das Salz unter Bildung von Benzolsulfamid; verdünnte Essigsäure fällt aus der Lösung desselben eine weisse Verbindung, das Benzolmonobromsulfamid, welches sich von selbst beim Stehen in das Dibromid und Benzolsulfamid umwandelt. Das *Natriumsalz*, $C_6H_5SO_2NNaBr$, auf analoge Weise gewonnen, ist weniger löslich und bildet Täfelchen oder Nadeln. Das durch doppelte Umsetzung erhaltene *Silbersalz*, $C_6H_5SO_2NAgBr . H_2O$, fällt flockig aus und verwandelt sich beim Stehen in gelbliche Prismen. — Durch die Einwirkung von Brom auf das Natriumsalz entsteht das obige *Benzoldibromsulfamid*. Das Kaliumsalz dagegen liefert mit Brom eine Verbindung

[1]) Vgl. A. W. Hofmann, JB. f. 1881, 662; f. 1882, 802.

$2(C_6H_5SO_2NBr_2).KBr$; dieselbe wurde von der Mutterlauge nur durch Abpressen getrennt. — Eine Verbindung, welche der von A. W. Hofmann [1]) beschriebenen $CH_3CONNaBr.Br_2.H_2O$, entspricht, konnte nicht dargestellt werden. — Analog dem Benzolsulfamid verhält sich das *m-Benzoldisulfamid*. — Durch Lösen von *Phenylacetamid* (1 Mol.) in einer wässerigen Lösung von Brom (1 Mol.) und Aetzkali (4 Mol.) bei einer Temperatur von 20° sowie durch nachherige Neutralisation mit verdünnter Essigsäure erhält man *Phenylacetmonobromamid*, $C_6H_5CH_2CONHBr$, welches aus Chloroform oder Eisessig in farblosen Nadeln krystallisirt. In der Wärme wirkt Alkohol zersetzend auf die Verbindung; in Aether ist sie wenig löslich; sie schmilzt bei 123 bis 125° unter Zersetzung; auch am Licht zersetzt sie sich. Schwefligsäure und Natriumhyposulfit, Ammoniak und Anilin regeneriren aus ihr das Amid. Sie löst sich leicht in Alkalien und beim Erwärmen damit zersetzt sie sich unter Bildung von *Benzylamin*: $C_6H_5CH_2CONKBr + 2KOH = KBr + K_2CO_3 + C_6H_5CH_2NH_2$. — Zur Darstellung von *Heptylamin* erhitzt man unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf möglichst schnell die Auflösung von *Caprylamid* (1 Mol.) in einer Hypobromidlösung (1 Mol. Br, 4 Mol. KOH und die 16fache Menge Wasser); man erhält 60 bis 65 Proc. der theoretischen Ausbeute. *Heptylamin* bildet an der Luft ein Carbonat; es siedet bei 155 bis 156° (Quecksilber ganz im Dampf); das Platindoppelsalz schwärzt sich bei 220 bis 230°; das *Pikrat*, $C_7H_{15}NH_2.C_6H_3N_3O_7$, bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 120 bis 121°. — Behandelt man *Pelargonamid* in der gleichen Weise wie das Caprylamid, so erhält man nur geringe Mengen von *Octylamin*; mischt man die Körper in dem oben angegebenen Mengenverhältnifs ohne zu erwärmen, so krystallisirt der *Octylnonoxylharnstoff* [2]), $CO(NHC_8H_{17})NHC_9H_{17}O$, (Schmelzpunkt 98 bis 101°; Hofmann beobachtete 97°). Versetzt man dessen Lösung mit verdünnter Essigsäure, so fällt eine Verbindung, ohne Zweifel ein Bromamid, aus, welche abgeprefst und mit $3^1/_2$facher Menge Kalkhydrat aus einer Verbrennungsröhre destillirt, *Octyl-*

[1]) JB. f. 1882, 805. — [2]) Hofmann, JB. f. 1882, 807.

amin liefert; man erhält etwa 45 Proc. der nach der Gleichung: $2 C_8H_{17}CONHBr + 3 Ca(OH)_2 = 2 C_8H_{17}NH_2 + CaBr_2 + 2 CaCO_3 + 2 H_2O$ berechneten Menge. Auch das Octylamin nimmt an der Luft Kohlensäure auf und giebt ein festes Carbonat; der Siedepunkt liegt bei 179 bis 180°. Das *Pikrat*, $C_8H_{17}NH_2 . C_6H_3O_3O_7$, bildet längliche Täfelchen vom Schmelzpunkt 112 bis 114°. — Bei der Bildung der *Amine* aus den *Amiden* vermuthen Sie eine Umlagerung der intermediär entstandenen Bromamide, analog derjenigen der Oxime nach Beckmann[1]) und V. Meyer[2]); aus dem Bromamid, RCO.NKBr, würde BrCONKR werden, und dieses unter Verlust von Bromkalium in ein Isocyanat, CO=NR, übergehen.

Cyanverbindungen und Verwandtes.

J. A. Kaiser[3]) behandelte die *Cyanverbindungen* monographisch, zum Zwecke der Einführung in die Anschauungsweise der organischen Chemie.

R. Varet[4]) berichtete über Verbindungen des *Zinkcyanids* mit *Ammoniak*. — Eine Verbindung $Zn(CN)_2 2 NH_3 . H_2O$, wird in durchsichtigen Prismen erhalten, indem man Zinkcyanid in Ammoniak bis zur Sättigung löst, dann Ammoniak einleitet, die sich ausscheidenden Krystalle durch gelindes Erwärmen wieder löst und nun in der Kälte stehen läfst; sie verliert an der Luft Wasser und Ammoniak, ist in alkoholischem und wässerigem Ammoniak leicht löslich und wird durch längere Einwirkung von Wasser zersetzt. — Eine wasserfreie Verbindung, $Zn(CN)_2 . 2 NH_3$, wird erhalten durch Einleiten von Ammoniak in eine alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Zinkcyanids und Stehen der filtrirten Lösung im verschlossenen Gefäfs; sie bildet kleine durchsichtige Krystalle, welche an der Luft Ammoniak verlieren.

---

[1]) Beckmann, dieser JB: Azoverbindungen. — [2]) V. Meyer u. Warrington, daselbst. — [3]) Beigabe zum Programm der St. Gallischen Kantonschule für das Schuljahr 1887 bis 1888. — [4]) Compt. rend. 105, 1070.

Dieselbe Verbindung erhält man durch Erhitzen der ersterwähnten wasserhaltigen oder von Zinkcyanid im Ammoniakstrom.

J. A. Muller[1]) berichtete über eine neue Classe von *Ferro- und Ferricyanverbindungen.* Eine in der Technik bei der Gewinnung des Cyankaliums erhaltene Mutterlauge gab nach der Abscheidung von Berlinerblau mit Eisenchlorür eine violette Fällung. Diese wurde durch eine unzureichende Menge von reinem Kaliumcarbonat in warmer Lösung zersetzt, die Lösung nach einmaligem Aufkochen filtrirt, concentrirt, durch Alkohol Cyankalium abgeschieden und das Filtrat verdampft. Durch Krystallisation des Rückstandes aus Wasser erhält man das *Carbonylferrocyankalium*, $(FeK_3C_6N_5O)_2 . 7 H_2O$, in rectangulären Täfelchen oder dünnen Schuppen; 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 148 Thle. des Salzes. Seine Lösung reagirt neutral gegen Phtaleïn; sie giebt Fällungen mit Cadmiumchlorür: weifs milchig, in der Wärme zusammenballend, löslich in Salzsäure; mit Cobaltnitrat: pfirsichfarbig, in der Wärme blau, unlöslich in Salzsäure; mit Kupfersulfat: grün, unlöslich in Salzsäure; mit Ferroammoniumsulfat: weifs, auf Zusatz von Salpetersäure blau; mit Manganchlorür: weifs voluminös, löslich in Salzsäure; mit Eisenchlorür: violette Färbung, Fällung beim Stehen, theilweise in verdünnter Salzsäure löslich; mit Ammoniummolybdat: zeisiggelb; mit Goldchlorid: braunrothe Färbung; mit Urannitrat: orangegelb, unlöslich in Essigsäure, löslich in Ammoniumacetat. — Bei 300 bis 400° spaltet das Salz ein Molekül Kohlenoxyd ab und es entsteht Ferrocyankalium neben Ferrocyanür. — Durch Zufügen von Chlorwasser zur Lösung des Carbonylferrocyankaliums, bis die violette Färbung mit Eisenchlorür verschwunden ist, erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche *Carbonylferricyankalium* enthält; dieselbe giebt mit Ferrosulfat einen violettblauen Niederschlag, mit Quecksilberoxydulnitrat einen anfänglich weifsen, mit Silbernitrat einen kastanienbraunen, weifs werdenden Niederschlag. Während der Einwirkung des Chlors entsteht

[1]) Compt. rend. 104, 992.

wenig Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure. Die Lösung dieses *Carbonylferricyankaliums* wird durch Natriumamalgam reducirt zu dem obigen Carbonylferrocyankalium.

C. Friedel[1]) erinnert im Anschlufs an die Beobachtung von Muller (S. 634) an eine frühere Interpretation der Constitution des *Ferrocyankaliums*, und weifst auf die wahrscheinlichen Beziehungen des Ferrocyanwasserstoffs zu dem Carbonylferrocyanwasserstoff hin, welche Er durch folgende Formeln ausdrückt:

$$Fe\left\langle\begin{array}{l} NC-C(NH)-C(NH) \\ \;\,|\qquad\quad\;\;| \\ NC-C(NH)-C(NH) \end{array}\right. \quad \text{und} \quad Fe\left\langle\begin{array}{l} NC-C(NH)-C(NH) \\ \;\,|\qquad\quad\;\;| \\ NC-\!\!-CO-\!\!-C(NH) \end{array}\right. .$$

E. J. Reynolds[2]) untersuchte die Zusammensetzung von *Berlinerblau* und *Turnbullsblau*[3]). Er stellte dieselben dar durch Fällung von Ferrocyanwasserstoff und Ferricyanwasserstoff mit Ferrichlorid resp. Ferrosulfat und gewann die Lösung jener Säuren durch Zersetzung ihrer Bleisalze mit verdünnter Schwefelsäure, unter Ausschlufs von Luft. Das Verhältnifs von Eisen zu Kohlenstoff in dem Berlinerblau wurde im Mittel = 1,82 : 1 gefunden, im Turnbullsblau Eisen: Kohlenstoff = 1,93 : 1, woraus sich in Uebereinstimmung mit Williamson die Zusammensetzung des *Berlinerblau's* = Fe_7Cy_{18}, des *Turnbullblau's* = Fe_5Cy_{12}, ergiebt. Der Wassergehalt im Berlinerblau entspricht annähernd 14 Mol. H_2O, im Turnbullblau 12 Mol. H_2O.

Th. Wilm[4]) berichtete im Anschlufs an frühere Arbeiten[5]) über Additionsproducte von *Kaliumplatincyanür*. — Durch Einwirkung von kalter concentrirter Salpetersäure auf das Gmelin'sche Salz entsteht die Verbindung $(2\,KCy\,.\,PtCy_2\,.\,3\,H_2O)_3\,.\,HNO_3$. Versetzt man jenes Salz in Lösung mit etwas Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd, so krystallisirt die Verbindung $(2\,KCy\,.\,PtCy_2\,.\,3\,H_2O)_3\,.\,H_2O_2$, aus. Zersetzt man die Lösung des Gmelin'schen Salzes durch den elektrischen Strom, so erhält man in kupferrothen Krystallen die Verbindung $(2\,KCy\,.\,PtCy_2\,.\,3\,H_2O)_6\,.\,O$, am negativen Pole.

---

[1]) Compt. rend. 104, 995. — [2]) Chem. Soc. J. 51, 644. — [3]) Vgl. Reindel, JB. f. 1867, 371; Skraup, JB. f. 1877, 329. — [4]) Ber. (Ausz.) 1887, 313; Chem. Centr. 1887, 689 (Ausz.). — [5]) Vgl. JB. f. 1886, 492 f.

E. v. Meyer[1]) theilte eine Abhandlung: zur Kenntnifs der *Blausäure* und des *Jodcyans* mit. Die Absicht, aufzuklären, in welcher Weise die Blausäure die oxydirende Wirkung der Jodsäure auf Ameisensäure aufhebend[2]) wirke, gab Veranlassung zu den folgenden Versuchen und Beobachtungen. — 5 ccm einprocentige *Jodsäure*lösung, 10 ccm zehnprocentige *Ameisensäure*, 2 ccm einprocentige Blausäure und Wasser kann man zum Kochen erhitzen, bis die Blausäure verjagt ist und auch nachher kann man einige Zeit kochen, ehe sich Jod abscheidet; setzt man nun aber frische Jodsäurelösung hinzu, so scheidet sich sofort Jod ab. — Die Umsetzung zwischen Jodsäure (einprocentige) und Ameisensäure erfolgt erst bei einer Temperatur über 75°. — Die Oxydation der Schwefligsäure und des Jodwasserstoffs wird durch anwesende Blausäure nicht gehindert. Die Producte der Umsetzung zwischen Jod und *Cyanwasserstoff*: $HCN + J_2 = CNJ + HJ$, Jodcyan und Jodwasserstoff, sind nur bei Gegenwart von überschüssiger Blausäure beständig; es stellt sich ein Gleichgewichtszustand der beiden Systeme her und das Zustandekommen des Systems $CNJ + HJ$, wird durch steigende Verdünnung und steigende Temperatur begünstigt. Bei constanter Menge Cyanwasserstoff ist die Menge der in Jodcyan und Jodwasserstoff umgesetzten Agentien direct proportional der Verdünnung und der Temperatur. — *Jodcyan* und Jodwasserstoff setzen sich in wässeriger Lösung vollständig im Sinne der Gleichung $CNJ + HJ = J_2 + CHN$, um. Jodcyan kann ferner mit Schwefligsäure titrirt werden; es spielen sich zwischen denselben folgende Processe ab: $CNJ + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + HCN + HJ$; $CNJ + HJ = J_2 + HCN$. Wie Jodsäure, so setzt sich Jodcyan mit Jodwasserstoff, Schwefligsäure, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, Zink und Schwefelsäure, Arsenigsäure um, unter Abscheidung von Jod. Wie Jodsäure, so wird Jodcyan andererseits durch Oxydationsmittel: Salpetersäure, Chlorkalk, Salpetrigsäure nicht angegriffen.

R. Otto[3]) untersuchte die Einwirkung von Cyanurchlorid

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 36, 292. — [2]) Millon, Compt. rend. 19, 271. — [3]) Ber. 1887, 2236.

und Chlorcyanurdiamid auf einige Phenole. — Trägt man *Phenylcyanurat* (1 g) allmählich unter Kühlung in rothrauchende Salpetersäure (8 ccm) ein, und fällt mit Wasser, so erhält man *Tri-p-nitrophenylcyanurat*, $(CN)_3O_3(C_6H_4NO_2)_3$, in gelblichen Flocken; dieselben sind wenig löslich in heifsem Wasser und verdünntem Alkohol, leicht löslich in Eisessig, sie krystallisiren aus diesem in gelben Täfelchen vom Schmelzpunkt 194°. Mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure spaltet die Verbindung in p-Nitrophenol und Cyanursäure, in kochender Natronlauge löst sie sich mit gelber Farbe. Reduction der Trinitroverbindung mit Zinn und Salzsäure lieferte Cyanursäure. Der Versuch, eine Orthonitroverbindung durch Umsetzung von Cyanurchlorid mit *o-Mononitrophenolnatrium* in Chloroform zu erhalten, ergab kein chlorfreies Product. — *Tri-o-kresylcyanurat*, $(CNOC_7H_7)_3$, wird durch Umsetzung von Kresolnatrium mit Cyanurchlorid dargestellt; das Reactionsproduct wurde, nach dem Waschen mit Wasser und Natronlauge aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 152° erhalten; es ist in heifsem Wasser wenig löslich, leicht löslich in Aether und Eisessig, schwer in Alkohol. — Das auf gleiche Weise dargestellte *Tri-m-kresylcyanurat* bildet, aus Eisessig krystallisirt, weifse kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 225°; es ist leicht löslich in Eisessig, wenig in heifsem Wasser, sehr schwer löslich in Aether und Alkohol. — Ebenso wurde *Tri-p-kresylcyanurat* erhalten, welches bei 207° schmilzt und dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigt wie das Metaderivat; es bildet seidenglänzende, verfilzte Nadeln. — *Trieugenylcyanurat*, $(C_{10}H_{11}O)_3O_3(CN)_3$, auf analoge Weise gewonnen, krystallisirt in gelblichen Blättchen bei 122° schmelzend, es löst sich wenig in heifsem Wasser, leicht in Eisessig und schwer in Alkohol und Aether. — *Trithymylcyanurat*, $(C_{10}H_{13}O)_3(CN)_3$, bildet ein gelbliches krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 151°, es ist unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig löslich; die zuerst flockige Ausscheidung desselben wird beim Stehen krystallinisch. — *α-Trinaphtylcyanurat*, $(C_{10}H_7O)_3(CN)_3$, wird als grüngelbes Pulver ohne constanten Schmelzpunkt erhalten. — *β-Trinaphtylcyanurat* zersetzt sich bei 220°, es ist in Wasser,

Alkohol und Aether wenig, besser in Benzol und Chloroform löslich. — *Chlorcyanurdiamid* giebt mit überschüssigem *Phenol-natrium* in Phenollösung unter Ammoniakentwickelung Phenylcyanurat, mit 1 Mol. Phenolnatrium dagegen ein *Phenylammelin*, $(CN)_3(NH_2)_2OC_6H_5$, welches ein weifses, in Wasser unlösliches Krystallpulver vom Schmelzpunkt 245° ist; dasselbe ist in Alkohol und Aether schwer, in verdünntem Alkohol leichter löslich. Mit 2 Mol. Kali anhaltend gekocht, wird Phenylammelin in *Melanurensäure* verwandelt. — Das auf entsprechendem Wege erhaltene *o-Kresylammelin*, $(CN)_3(NH_2)_2OC_6H_4CH_3$, krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 225°.

Nach P. Klason[1]) wirken *Cyanurchlorid* und *Zinkäthyl* im geschlossenen Rohr erst bei höherer Temperatur auf einander und das Rohr wird alsdann zerschmettert. — Cyanurchlorid und *Jodäthyl* reagiren in ätherischer Lösung mit Natrium jedes für sich. — Mit Benzol und Aluminiumchlorid reagirt Cyanurchlorid nicht. — Cyanurchlorid (1 Mol.), *Monobrombenzol* (3 Mol.) und Natrium wirken in ätherischer Lösung langsam auf einander; die Lösung hinterläfst verdampft eine gelbe Masse, welche aus Eisessig und Alkohol krystallisirt, das in Alkohol schwerer lösliche *Kyaphenin*[2]) oder *Triphenylcyanur* vom Schmelzpunkt 124° (nach dem Sublimiren 130°) und als Hauptproduct der Reaction eine in Nadeln krystallisirende *Verbindung* $(CN_3)_3(C_6H_5)_2Cl$, vom Schmelzpunkt 136° giebt. Das Chloratom ist in der letzteren fest gebunden. — Gegen die im Anschlufs hieran von Klason geäufserte Ansicht, alle polymeren Nitrile, auch *Kyanmethin* und *Kyanäthin*, seien Cyanurverbindungen, wendet sich E. v. Meyer[3]), nach dessen Untersuchungen[4]) die Analogie jener Verbindungen mit dem Kyaphenin nicht vorhanden ist.

E. Mulder[5]) leitet aus der Bildung von *Paracyan* beim Erhitzen des Cyanurjodids[6]) an Stelle der früher für jenes gegebenen Constitution $-N{=}C(CN)-N{=}C(CN)-N{=}C(CN)-$, die folgende

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 35, 82. — [2]) JB. f. 1878, 337. — [3]) J. pr. Chem. [2] 35, 84. — [4]) JB. f. 1883, 490; f. 1884, 472; f. 1885, 641. — [5]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 6, 199. — [6]) Klason, JB. f. 1886, 513 f.

$(N{=}\overset{|}{C}{-}N{=}\overset{|}{C}{-}N{=}\overset{|}{C})_2$, ab. Nachstehende Formel des *Cyamelids*, $[-O-C(NH)-O-C(NH)-O-C(NH)-]$, läfst nach Ihm deren Zerfall in Isocyansäure und Cyanursäure leicht verstehen, man kann dasselbe indessen auch als Additionsproduct von Cyansäure und Cyanursäure betrachten.

A. Millot[1]) hat die *Azulminsubstanz* untersucht, welche Er durch Elektrolyse von im Chlorstrom gereinigter Retorten*kohle* in ammoniakalischer Lösung erhielt. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und aus dem schwarzen Rückstand durch Auskochen mit Wasser und Alkohol Harnstoff, Biuret, Guanidinnitrat und Ammelid ausgezogen. Der Rückstand wurde mit Wasserstoffsuperoxyd oxydirt und dadurch *Ammelid*, *Cyanursäure* neben Ammoniumsulfat erhalten.

A. Senf[2]) berichtete über Cyananilin, Cyanphenylhydrazin und analoge Verbindungen. — *Cyananilin*[3]) wird am besten dargestellt durch Einleiten von Cyan in die Lösung von Anilin (10 g), in Alkohol (30 g) und Wasser (60 g); durch Lösen in kalter verdünnter Schwefelsäure kann es von einem gleichzeitig entstehenden rothen Körper (siehe unten) getrennt werden. — Die Constitution des Cyananilins ergiebt sich aus der folgenden Entstehungsweise. Man erhält dasselbe, wenn *Oximidoäther*[4]) mit Anilin erhitzt und sodann Alkohol und Wasser hinzugefügt wird, $[C_2H_5O-C(NH)-]_2 + 2\,C_6H_5NH_2 = [C_6H_5NH-C(NH)-]_2 + 2\,C_2H_5OH$. — Durch Einwirkung von trockener Salpetrigsäure auf eine Suspension von Cyananilin in Aether, bis der letztere sich grünblau färbt, gewinnt man das *Nitrat des Cyananilins*, $C_{14}H_{14}N_4 . 2\,HNO_3$, als Niederschlag; dasselbe schmilzt bei 192°, zersetzt sich und giebt dabei Phenylcarbylamin; dieselbe Zersetzung erleidet es in Berührung mit Wasser. — Leitet man Salpetrigsäure bis zur Sättigung in die Lösung von *Cyananilin* in 65 procentiger Essigsäure, so fällt Oxanilid aus; das Filtrat liefert eingeengt *m-Dinitrophenol*, von welchem das *Ammoniumsalz*, $C_6H_3(NO_2)_2OHNH_3 . H_2O$, dargestellt wurde. — Bei der Einwirkung von

[1]) Bull. soc. chim. [2] 48, 238. — [2]) J. pr. Chem. [2] 35, 513 bis 541.
[3]) JB. f. 1847, 658. — [4]) JB. f. 1878, 340.

Salpetrigsäure auf Cyananilin in Eisessig entsteht zunächst Oxanilid, welches weiter verwandelt wird in *p-Dinitrooxanilid*; dieses wurde auch bei gleicher Behandlung von Oxanilid erhalten. — Die Einwirkung von Natriumamalgam auf Cyananilin in alkoholischer Lösung liefert Ammoniak, Anilin und Ameisensäure. — Suspendirt man Cyananilin in Chloroform, fügt bei 0° überschüssiges Brom hinzu, und läfst einige Stunden stehen, so scheidet sich eine in Alkohol leicht lösliche Verbindung, $C_{14}H_{13}N_4Br_5 = [C_6H_4BrNH-C-(NH)-]_2.Br_2.BrH$, ab, welche schon an der Luft Brom verliert; destillirt man sie mit Wasserdampf, so entsteht Tribromanilin; löst man dieselbe in Schwefelsäure oder Schwefligsäure, so erhält man auf Zusatz von Ammoniak eine neue Verbindung: $C_{14}H_{12}Br_2N_4$, welche aus Alkohol oder Benzol in schönen weifsen Blättchen krystallisirt. — In siedendem Chloroform führt die Einwirkung von Brom nicht zu einem einheitlichen Reactionsproduct; in siedendem Eisessig dagegen entsteht eine krystallinische Verbindung, welche aus Wasser durch Ammoniak gefällt und aus Benzol krystallisirt, die Zusammensetzung des *p-Dibromcyananilins*, $C_{14}H_{12}N_4Br_2$, zeigte; kocht man dieses mit verdünnter Salzsäure, so entsteht p-Bromanilin. — Cyananilin giebt mit Jodmethyl erhitzt Dimethylanilin. — Phenylcyanat und Cyananilin vereinigen sich in Benzol suspendirt zu *Carbanilid*. — Erhitzt man Cyananilin mit Phtalsäureanhydrid auf 150°, so entsteht *Phtalanil*; mit Essigsäureanhydrid giebt es ein schlecht charakterisirtes Product. — Der oben erwähnte rothe Körper krystallisirt, nachdem er mit Ammoniak und Wasser gewaschen ist, aus verdünntem Alkohol in rothen Blättchen vom Schmelzpunkt 145°; in absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig ist er leicht löslich, in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure unlöslich; mit concentrirter Salzsäure gekocht, giebt er Oxalsäure und Anilin. In concentrirter Schwefelsäure ist er unverändert mit rother Farbe löslich; die alkoholische Lösung giebt mit den betreffenden Säuren versetzt das Chlorhydrat und Nitrat. Das letztere entsteht auch beim Einleiten von Salpetrigsäure in die essigsaure Lösung des Körpers; die Analysen der Base ergaben: C 71,34 bis 71,82 Proc., H 5,0 bis 5,27 Proc., N 19,88 bis 20,01 Proc., die des Nitrats: C 64,5 Proc.,

H 4,8 Proc., N 20,2 Proc. — Die alkoholische Lösung von Xylidin scheidet, mit Cyan gesättigt, amorphes gelbes *Cyanxylidin*, $[C_6H_3(CH_3)_2NH-C(NH)-]_2$, ab, welches in kaltem Alkohol wenig löslich ist. — Monomethylanilin und Diphenylamin reagiren in alkoholischer Lösung nicht mit Cyan; aus *p-Monobromanilin* entsteht dagegen das auch aus Cyananilin erhaltene *p-Dibromcyananilin*, $C_{14}H_{12}N_4Br_2$, vom Schmelzp. 245° (S. 640). Di- und Tribromanilin vereinigen sich nicht mit Cyan; *m-Nitroanilin* liefert damit braunes, in Alkohol lösliches *Cyan-m-nitroanilin*, $[C_6H_4(NO_2)NH-C(NH)-]_2$. — Leitet man Cyan in die alkoholische Lösung von *Phenylhydrazin* [1]), bis die Lösung undurchsichtig wird, so entsteht nach 12 Stunden eine Krystallisation, welche, in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht, in Blättchen vom Schmelzpunkt 225° erhalten wird; es liegt *Cyanphenylhydrazin*, $[C_6H_5N(NH_2)-C(NH)-]_2$ [2]), vor, welches auch entsteht, wenn man *Cyananilin* mit Phenylhydrazin zum Sieden erhitzt. — Kocht man eine Chloroformlösung von Cyananilin längere Zeit mit Phenylhydrazin, so scheidet sich beim Stehen eine Verbindung $C_{21}H_{25}N_8Cl_3 = (H,Cl)C=(N_2H_2C_6H_5, C_{14}H_{15}N_6).2HCl$, in verfilzten Nadeln ab, welche durch Auskochen mit Chloroform gereinigt werden kann. Löst man die Verbindung in Wasser, so fällt auf Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge eine verharzende Base aus. Bei 200 bis 212° schmilzt und zersetzt sich die Verbindung, welche in kaltem Wasser, in Alkohol leicht, in Aether, Chloroform und Benzol nicht löslich ist. Das secundäre *Diphenylhydrazin* reagirt nicht mit Cyan. — *Cyanphenylhydrazin* ist löslich in siedendem Aether und Benzol, schwer löslich in siedendem Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser. In alkoholischer Lösung reducirt es Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Seine alkoholische Lösung giebt ferner mit Ammoniak oder Kalilauge eine rosenrothe Färbung, welche mit Kali bald gelb wird. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen; die concentrirte Säure färbt sich damit indigblau. Verdünnte Salpetersäure löst es in der Wärme unter

[1]) E. Fischer, JB. f. 1877, 499. — [2]) Bladin, JB. f. 1886, 1117.

Zersetzung; concentrirte Salzsäure wirkt nicht verändernd ein, dagegen löst sich *Cyanphenylhydrazin* in Alkohol beim Zuleiten von Chlorwasserstoff und die entstehende Lösung liefert beim Eindampfen weifse Blättchen von *salzsaurem Cyanphenylhydrazin*, $C_{14}H_{16}N_6 . 2HCl$. Dasselbe ist sehr unbeständig an feuchter Luft, sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform; es schmilzt bei 188°; mit Ammoniak giebt es Cyanphenylhydrazin zurück. — Verdünnte Salzsäure wirkt schon in der Kälte verändernd auf *Cyanphenylhydrazin*, beim Erwärmen entsteht eine gelbe Lösung und diese läfst auf Zusatz von Ammoniak die *Verbindung* $C_{14}H_{15}N_5O$ $= C_6H_5N(NH_2)-CO-(NH)C-N(NH_2)C_6H_5$, ausfallen; man erhält den neuen Körper, welcher in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Benzol und Chloroform schwer löslich ist, in kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 180°. — Der Versuch, Oxalyldiphenylhydrazin durch Erhitzen von Cyanphenylhydrazin mit verdünnter Salzsäure im Rohr zu gewinnen, ergab nur dessen Zersetzungsproducte. — Senf konnte nach der Angabe von Jaquemin[1]) aus Cyankalium und Kupfersulfat das *Cyan* nicht darstellen.

G. Bender[2]) hat *Rhodanwismuth* rein erhalten. Löst man nach Ihm Wismuthoxydhydrat in verdünnter Rhodanwasserstoffsäure (spec. Gewicht = 1,006), so scheidet die Lösung beim Stehen eine gelbe Substanz aus. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad fällt ein amorpher rother Körper aus; die Mutterlauge desselben giebt beim Erkalten eine Krystallisation in warzenförmigen Krystallen, die theils hellorange gefärbt, theils bernsteingelb sind; beide Arten sind reines Rhodanwismuth, $(CNS)_3Bi$. Nach W. Muthmann sind die rothen Krystalle rhombisch; $a : b : c = 0{,}76134 : 1 : 0{,}28423$; hemimorph in der Richtung der e-Axe. Zwillinge nach (001); beobachtete Flächen (011); (010); (110); Winkel: (010) : (110) = 52° 43'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 31° 44'; (011) : (110) = 80° 38'. Rhodanwismuth wird schon durch kaltes Wasser zerlegt in einen gelben amorphen Körper und eine

[1]) JB. f. 1885, 584. — [2]) Ber. 1887, 723.

rothe Lösung, die Wismuth und Rhodanwasserstoff enthält; es zersetzt sich bei 80°. In kalter Salpetersäure löst sich Rhodanwismuth mit rother Farbe, nach kurzer Zeit tritt Reaction und weitgehende Oxydation ein. — In concentrirter Rhodanwasserstofflösung (spec. Gewicht 1,025) löst sich Wismuthoxydhydrat leichter, die Lösung bleibt beim Stehen klar, beim Eindampfen scheiden sich ein rothes Pulver und schwarze Flocken von Schwefelwismuth ab; bei andauerndem Kochen entsteht Schwefel, Schwefelwismuth und eine farblose krystallisirende Verbindung, welche Kohlenstoff, Schwefel und Stickstoff, aber kein Wismuth enthält.

P. Klason[1]) hat bei einer Untersuchung der *Rhodanwasserstoffsäure* folgende Beobachtungen gemacht. — Chlorwasserstoff wirkt bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° nicht auf trockenes *Rhodankalium* ein; auf schmelzendes *Rhodanammonium* wirkt er unter Bildung von Schwefelkohlenstoff und Cyanwasserstoff, Persulfocyansäure und Dithiocyansäure, Salmiak und Melamin. — *Rhodanquecksilber* setzt sich mit Schwefelwasserstoff sehr langsam um, mit Chlorwasserstoff dagegen unter starker Erwärmung und Bildung des sublimirenden *Thioharnstoffchlorids*. — Eine wässerige bis 30procentige Lösung von Rhodanwasserstoffsäure kann im Vacuum ohne Zersetzung destillirt werden; zur Darstellung von verdünnten Rhodanwasserstofflösungen zersetzt man Rhodanbaryum mit Schwefelsäure, concentrirte Lösungen gewinnt man durch Zersetzen von Rhodankalium mit der berechneten Menge Salzsäure unter starker Abkühlung und nachfolgender Destillation im Vacuum. Leitet man die Dämpfe der wasserhaltigen Rhodanwasserstoffsäure im Vacuum über auf 40° erwärmtes Chlorcalcium, so erhält man in der stark abgekühlten Vorlage die *wasserfreie Rhodanwasserstoffsäure* als gelbliche Flüssigkeit, welche noch abgekühlt in geringer Menge auf ein Uhrglas gebracht, schnell verdampft wie Aether; sie riecht scharf. Aus der Kältemischung herausgenommen, verwandelt sie sich unter Erhitzung in einen gelben Körper. — 20procentige Lösungen der Rhodanwasserstoff-

[1]) J. pr. Chem. [2] 35, 400.

säure sind nur in Kältemischungen beständig; 10procentige Lösungen besitzen schon einen erstickenden Geruch und gehen mit Ammoniak in Nebel über; 5procentige Lösungen sind unbeständig, es entsteht in ihnen *Persulfocyansäure* und Cyanwasserstoff; durch Jodlösung wird in den zersetzten Lösungen ein amorpher gelber Niederschlag hervorgebracht. Die in den Lösungen anzunehmende *Verbindung* des Rhodanwasserstoffs mit Wasser wird beim Erwärmen dissociirt und die flüchtigere Säure geht zuerst über, sie kann im Destillat concentrirt werden. — Eine mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzte Lösung von Rhodankalium giebt beim Schütteln mit Aether die Rhodanwasserstoffsäure an diesen unter Erwärmung ab, und die ätherische Lösung enthält eine Verbindung des *Rhodanwasserstoffs mit Aether*, $HSCN . C_4H_{10}O$, denn beim Erhitzen im Vacuum destillirt zuerst Aether, bis bei 30° ein noch wasserhaltiges Destillat von obiger Zusammensetzung übergeht; auch die Zusammensetzung des Rückstandes entspricht der Formel. Durch Chlorcalcium kann die Verbindung entwässert werden, ist aber dann nicht mehr unzersetzt destillirbar, weil die Siedetemperatur höher, bei etwa 50°, liegt. Eine Dampfdichtebestimmung zeigte, dafs die Verbindung in Gasform dissociirt ist; in Gasform ist der Rhodanwasserstoff beständig, der Dampf der Aetherverbindung konnte bis auf 100° im Vacuum erwärmt werden. Diese Verbindung mit Aether ist ein klares, stark lichtbrechendes, in Wasser unlösliches Oel, es raucht an der Luft, zum Husten reizend. Es zersetzt sich beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, und beim Erwärmen der mehr als 30 Procent Rhodanwasserstoff enthaltenden ätherischen Lösung bildet sich bei etwa 79° Persulfocyansäure. — Die Lösung von *Rhodanwasserstoff in Methylalkohol*, erhalten durch Zerlegung von Rhodanammonium in Methylalkohol mittelst Einleiten von Chlorwasserstoff, zersetzt sich beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck; im Vacuum aber kann die Lösung destillirt werden, der Siedepunkt steigt auf 22° und durch wiederholtes Fractioniren des in einer auf — 18° abgekühlten Vorlage aufgefangenen Destillats kann der Gehalt an Rhodanwasserstoff auf 47 Proc. gebracht werden, entsprechend einer

Verbindung von *Rhodanwasserstoff* mit *Methylalkohol*, HSCN .2 CH_3OH. Dieselbe ist eine unbeständige farblose Flüssigkeit mit erstickendem Geruch, welche auf der Haut Blasen zieht. — Auf analoge Weise konnte eine Verbindung von *Rhodanwasserstoff* mit *Aethylalkohol*, HSCN . 2 C_2H_5OH, erhalten werden; sie enthielt 29 Proc. Rhodanwasserstoff; sie siedet im Vacuum bei etwa 35° und ist unbeständiger als die Verbindung mit Methylalkohol. — *Isoamylalkohol* entzieht wässerigen Lösungen den Rhodanwasserstoff und die erhaltene Flüssigkeit giebt beim Destilliren im Vacuum eine Verbindung, enthaltend 17 Proc. Rhodanwasserstoff, vom Siedepunkt 54°; die Zusammensetzung der Verbindung ist HSCN.3 $C_5H_{11}OH$. Die gegenüber der Cyansäure ähnlichen Eigenschaften der wasserfreien Rhodanwasserstoffsäure sprechen für analoge Constitution beider; nach Klason sind sie in wasserfreiem Zustande Imidoverbindungen, in Lösung aber Cyanverbindungen. — Die *Cyansäure* geht auch analog der Thiocyansäure eine Verbindung mit Aether ein, deren Existenz folgende Beobachtung wahrscheinlich macht. Uebergiefst man eine frische Lösung von cyansaurem Kali mit Aether und schüttelt unter steter Abkühlung auf 0° mit allmählich hinzugefügter verdünnter Salzsäure, so nimmt der Aether einen grofsen Theil der Cyansäure auf und der Siedepunkt der ätherischen Lösung, welche auch durch directes Einleiten von Cyansäure in Aether erhalten werden kann, steigt bei der Destillation allmählich auf 70° und höher. — Eine solche ätherische Lösung scheidet allmählich ein weifses Pulver von ammoniakhaltiger Cyansäure ab; diese Beobachtung und diejenige der Bildung von saurem cyansaurem Kali, wenn cyansaures Kali mit Salzsäure versetzt wird, sprechen nach Klason dafür, dafs in ätherischer resp. wässeriger Lösung oder in dem Kalisalz Cyansäure als Oxyverbindung existirt. — Die Bildung der *Isocyanate* aus dem cyansauren Kali und äthylschwefelsaurem Kali deutet Klason als Umlagerung, und das *Carboxäthylcyanurat* [1]) fafst Er als normale Verbindung auf, welche unter Umlagerung in Isoäthylcyanurat übergehe.

[1]) Wurtz u. Henninger, JB. f. 1885, 1168 (Compt. rend. 100, 1419).

Derselbe[1]) hat die Einwirkung von Säuren auf *Rhodanwasserstoff* untersucht. Leitet man Chlorwasserstoff über feuchtes Rhodankalium, so sublimirt eine weifse Verbindung, welche sich mit Wasser in Rhodanwasserstoff und Chlorwasserstoff zu gleichen Molekülen zersetzt, und in welcher wahrscheinlich *Thioharnstoffchlorid*, NH_2CSCl, vorliegt; es entsteht nur in geringer Menge; es sublimirt ohne zu schmelzen. Die Art der Einwirkung von Mineralsäuren auf Rhodanwasserstoff hängt ab von dem Gewichtsverhältnifs der Verbindungen: Rhodanwasserstoff, Säure und Wasser. Die Temperatur beeinflufst, wie es scheint, nur die Geschwindigkeit der Reaction; unter 10° verläuft sie langsam, über 40° sehr schnell. — In grofser Verdünnung bei Gegenwart von viel Mineralsäure ist Rhodanwasserstoff beständig; in concentrirter Lösung in Gegenwart von wenig oder ohne Mineralsäure zerfällt er in *Persulfocyansäure* und Cyanwasserstoff. In wenig Wasser dagegen und bei Gegenwart einer grofsen Menge Mineralsäure geht er über in *Kohlenoxysulfid* und Ammoniak, oder es wird *Dithiocarbaminsäure*, deren Anhydrid resp. Disulfid je nach der Menge des Wassers, gebildet. Mischt man unter Abkühlung und Umrühren 300 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1,2) mit 50 ccm einer gesättigten Rhodankaliumlösung, so entwickelt sich *Kohlenoxysulfid*: $HSCN + H_2O = HSCONH_2 = NH_3 + COS$, und zu gleicher Zeit Kohlensäure. Nach 12stündigem Stehen ist kein Rhodanwasserstoff vorhanden und die Lösung giebt mit Wasser verdünnt eine Ausscheidung von im Wasser unlöslichem *Dithiocarbaminsäuredisulfid*, $NH_2SCS{-}SCSNH_2$; $4\,HSCN + 4\,H_2O = C_2H_4N_2S_4 + CO_2 + 2\,NH_3 + HCOOH$; dieses zeigt kleine, gut ausgebildete Krystalle, welche gepulvert stark elektrisch sind. Erhitzt geben sie Schwefelkohlenstoff ab und es entsteht Rhodanammonium. Beim Erwärmen mit concentrirten Säuren ist es beständig, dagegen wird es durch warmes Wasser zerlegt: $C_2H_4N_2S_4 = S + CS_2 + NHSCN$. Man erhält dieses Disulfid leicht durch kurzes Einleiten von Schwefelwasserstoff in die gesättigte Lösung von 50 ccm Rhodankalium und 300 ccm Salzsäure

[1]) J. pr. Chem. [2] 36, 57; Monit. scientif. [4] 1, 1219.

sowie darauf folgende Fällung mit Wasser. — Seine Entstehung ohne Zuführung von Schwefelwasserstoff ist bedingt durch einen Zerfall des Rhodanwasserstoffs: $HSCN + H_2O = HOCN + H_2S$; die entstehende Cyansäure liefert weiterhin die oben erwähnte Kohlensäure. — In der salzsauren Mutterlauge des Disulfids ist Ameisensäure vorhanden, entstanden nach der Gleichung $HSCN = HCN + S$; $HCN + 2H_2O = HCOOH + NH_4$. Der dem Rhodanwasserstoff genommene Schwefel dient zum Aufbau des Disulfids: $2HSCN + H_2S + S = C_2H_4N_2S_4$. — Aufserdem ist in der salzsauren Mutterlauge *Dithiocarbaminsäure* vorhanden, denn sie giebt auf Zusatz von Jodlösung braune Wolken und bald Ausscheidung von Schwefel; dieselbe Reaction zeigt eine Lösung von Dithiocarbaminsäure und aus concentrirter Lösung derselben krystallisirt das entstehende Disulfid aus. — Bei Herstellung einer Mischung von 300 ccm Schwefelsäure mit 200 ccm Wasser und Zugeben von 50 ccm Rhodanlösung in der Kälte beobachtet man ebenfalls Kohlenoxysulfid; nach zwei Stunden ist der Rhodanwasserstoff verschwunden. Auf Zusatz von Wasser erhält man ein Gemenge von *Dithiocarbaminsäureanhydrid*, $C_2H_4N_2S_3$, und -disulfid. — Mit Anilin setzt sich das letztere in gelinder Wärme um unter Bildung von Rhodanwasserstoffsäure, Monophenylthioharnstoff, Diphenylthioharnstoff, Rhodanammonium, Schwefel und Schwefelwasserstoff. — In alkalischer Lösung entsteht aus Dithiocarbaminsäure Rhodanwasserstoff, und umgekehrt bei Gegenwart von Säuren aus letzterem jene Säure. Als Zwischenproduct hat man sich in diesem Fall die Bildung der Verbindung $CS{=}HN$ zu denken, welche, den Senfölen analog constituirt, basischen Charakter besitzen wird; die mit Chlorwasserstoff aus ihr entstehende Verbindung NH_2CSCl, kann sich mit Schwefelwasserstoff umsetzen zu Dithiocarbaminsäure und deren Anhydrid: $NH_2CSCl + H_2S = NH_2CSSH + HCl$; $2NH_2CSCl + H_2S = (NH_2CS)_2S + 2HCl$. Der Zersetzung der Senföle analog nimmt Klason eine Spaltung der Verbindung $CS{=}NH$, in Kohlenoxysulfid und Ammoniak unter Einwirkung von Säuren an.

L. Brodsky[1]) hat die Einwirkung von Aldehyden auf

[1]) Monatsh. Chem. 8, 27.

Rhodanammonium[1]) untersucht. — Erhitzt man *Benzaldehyd* (70 Theile) mit fein gepulvertem Rhodanammonium (10 Theilen) $1^1/_2$ Stunden auf 137 bis 160°, so entweichen während des Erhitzens Wasser und etwas Ammoniak. Die flüssige Schmelze wurde in 20 Volumina Wasser gegossen, sowie nach dem Waschen mit Wasser und wenig Alkohol die Krystallmasse aus 70 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltene Verbindung, *Benzylidenthiobiuret*, $C_9H_9N_3S_2$, ist im Wasser fast nicht, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether; in Carbonaten und verdünnten Alkalien löst sie sich unverändert, durch concentrirte Alkalien und Barytwasser wird sie zerlegt. Schwefelsäure löst sie unverändert, Salpetersäure wirkt oxydirend ein, Metalloxyde bilden Salze mit ihr, ohne Schwefel herauszunehmen. Das Biuret zeigt mikroskopisch kleine Prismen und schmilzt bei 237° unter Zersetzung. Ein amorphes *Silbersalz*, $C_9H_7Ag_2N_3S$, der Verbindung entsteht beim Mischen ihrer kochenden Lösung mit kochender Silbernitratlösung, welche letztere freie Salpetersäure enthält. Dasselbe ist unlöslich in Säuren und Ammoniak, unverändert löslich in Cyankalium; über 115° erhitzt, zersetzt sich das Salz. Ein einheitliches Kupfersalz wurde nicht erhalten. Das Bleisalz ist amorph und wird durch Wasser und Kohlensäure zersetzt. — *Benzylidenthiobiuret* giebt mit Essigsäureanhydrid gekocht eine *Diacetylverbindung*, $C_9H_7N_3S_2(C_2H_3O)_2$, welche in Aether leicht löslich ist und durch denselben von dem unveränderten Biuret getrennt werden kann. Sie krystallisirt aus heifsem Alkohol in gelben glänzenden Tafeln, ist in Wasser und Chloroform unlöslich, in heifsem Wasser leicht löslich, weniger in kaltem Alkohol; durch längeres Kochen mit Alkohol wird daraus das Biuret zurückgebildet, ebenfalls durch Ammoniak; mit Silbernitrat giebt sie einen gelben, mit Kupferchlorid einen braunen Niederschlag; sie schmilzt bei 189°. — Beim Kochen des Benzylidenthiobiurets mit Barythydrat entsteht Benzaldehyd, Rhodanwasserstoff und Sulfoharnstoff: $C_9H_9N_3S_2 + H_2O = C_6H_5CHO + CSNH + CSN_2H_4$. Die Entstehung des Benzylidenthiobiurets erklärt sich durch vorher-

[1]) Vgl. Nencki u. Schaffer, JB. f. 1878, 613.

gehende Bildung von Sulfoharnstoff, darauf von Thiobiuret und Vereinigung des letzteren mit Benzaldehyd unter Wasseraustritt: $C_2S_2N_3H_5 + C_6H_5CHO = C_9H_9N_3S_2 + H_2O$. Je nach der Constitution des *Thiobiurets*, $NH_2-CS-NH-CS-NH_2$, oder $NH=C(SH)-NH-C(SH)=NH$, würde dem *Benzylidenthiobiuret* die Constitution $[-NH-CS-NH-CS-NH-]=CHC_6H_5$, oder $[-N=C(SH)-NH-C(SH)=N-]=CHC_6H_5$, zukommen. Da der Schwefel durch Einwirkung von Metalloxyden nicht herauszunehmen ist, wird die letztere Formel bevorzugt. — Beim Erhitzen von *Zimmtaldehyd* mit Rhodanammonium fand bei 160° eine heftige Reaction statt; aus der Reactionsmasse wurden durch verschiedene Lösungsmittel zwei amorphe stickstofffreie Verbindungen erhalten vom Schmelzpunkt 171 und 220°. Auch beim Erhitzen von Rhodanammonium mit *Valeraldehyd* und *Oenanthol* findet Reaction statt; die entstehenden Verbindungen sind zähe Flüssigkeiten. Das aus *Chloral* und *Rhodanammonium* erhaltene Product $C_5H_5Cl_6N_3S$ entspricht nicht dem Benzylidenthiobiuret, sondern einer von Nencki aus *Sulfoharnstoff* und *Aldehydammoniak* erhaltenen Verbindung $C_5H_{11}N_3S$; das Chloralderivat ist beständiger als die letztere. Jenes wird beim Kochen mit Barytwasser gespalten und Sulfoharnstoff gebildet. Dem Aldehydderivat entspricht die Formel $CH_3CH=N-C(SH)=N-CH(NH_2)CH_3$, dem Chloralderivat diejenige $CCl_3CH=N-C(SH)=N-CH(NH_2)CCl_3$. — Am Schlusse der Abhandlung wird die leichte Verschiebbarkeit eines Wasserstoffatoms im Sulfoharnstoff bei verschiedenen Reactionen besprochen.

J. W. James[1]) untersuchte die Einwirkung von *Chlor* auf *Schwefelcyanmethyl*[2]). — Beim fortgesetzten Einleiten von Chlor in Schwefelcyanmethyl (100 g) im Sonnenlicht, bis die Chlorwasserstoffentwickelung aufhört, entsteht *Cyanurchlorid* (70 g), welches sich beim Stehen der orangegelb gefärbten Flüssigkeit ausscheidet. Die Mutterlauge liefert beim Destilliren eine bei 70 bis 75° siedende Fraction (50 g): *Thiocarbonylchlorid* und *Vierfachchlorkohlenstoff*; eine bei 148 bis 150° siedende Fraction: *Perchlormethylmercaptan*[3]) oder *Thiocarbonyltetrachlorid* (83 g) und schliefs-

[1]) J. pr. Chem. [2] 35, 469. — [2]) Riche, JB. f. 1854, 555. — [3]) Rathke, JB. f. 1873, 307.

lich noch eine geringe Menge Cyanurchlorid. — Die erste Fraction schied beim Stehen das bei 115° schmelzende, *polymere Thiocarbonylchlorid* [1]) ab, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur in stark lichtbrechenden Krystallen sublimirt; es ist in Wasser nicht, in Alkohol wenig, in Aether leicht löslich. Bei der Bildung desselben wirkt das Licht nicht mit. — Die Umwandlung des *Thiocarbonylchlorids* in *Thiocarbonyltetrachlorid* findet leicht beim Einleiten von Chlor statt; dabei entsteht in geringer Menge Zweifachchlorschwefel. — *Thiocarbonyltetrachlorid* liefert bei fortdauerndem Einleiten von Chlor in gelinder Wärme Zweifachchlorschwefel und Vierfachchlorkohlenstoff. — Die von Riche [2]) beobachtete Verbindung C_2SCl_6, mufs als ein Gemenge von Thiocarbonyltetrachlorid und Cyanchlorid angesprochen werden. — Mischt man *Thiocarbonyltetrachlorid* mit dem doppelten Volum Alkohol, so findet unter beträchtlicher Wärmeentwickelung eine Umsetzung statt; das durch Wasser gefällte Reactionsproduct, ein nicht destillirbares Oel, besitzt die Zusammensetzung CS_3Cl_3, vielleicht $C_2(SCl)_6$. Durch Fractioniren der alkoholischen Lösung wurde ein im Wasser unlöslicher Körper, $C_3H_6O_2$, vom Siedepunkt 126° erhalten.

O. Billeter und A. Steiner [3]) berichteten über *Senföle* zweiwerthiger aromatischer Radicale. — Nach Ihnen setzen sich p- und m-Diamine mit *Thiocarbonylchlorid* glatt um nach der Gleichung $3\,R''(NH_2)_2 + 2\,CSCl_2 = R''(CNS)_2 + 2\,R(NH_2HCl)_2$, während die o-Diamine nur wenig Senföl, etwa 10 Procent, und als Hauptproduct Monothioharnstoff liefern, entsprechend der Gleichung $2\,R''(NH_2)_2 + CSCl_2 = R''(NH)_2CS + R''(NH_2 . HC)_2$. — Die Reaction verläuft gut in Chloroformlösung der Ingredientien oder beim Schütteln der wässerigen Lösung der Chlorhydrate mit Chloroformlösung des Thiocarbonylchlorids; in diesem Falle wird die Umsetzung durch Zusatz von Natronlauge beschleunigt. Senföle und Thiocarbamide wurden durch Petroleumäther getrennt, in welchem nur die ersteren leicht löslich sind. Die er-

---

[1]) JB. f. 1873, 309 (Sulfocarbonylchlorid). — [2]) JB. f. 1854, 555. — [3]) Ber. 1887, 228.

haltenen Dithiocarbimide werden durch Salzsäure wie die Senföle in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Basen zerlegt; bei den o-Derivaten entsteht zugleich der entsprechende, gegen Salzsäure beständige Harnstoff, $R''(NH)_2CS$; mit Ammoniak und Aminen vereinigen sie sich zu Harnstoffen, mit Alkoholen zu Thiourethanen. Im Folgenden sind die erhaltenen Verbindungen kurz aufgezählt: *m-Phenylensenföl*, $C_6H_4(NCS)_2$, farblose Nadeln; Schmelzpunkt 53° (corr.), unter Zersetzung über 250° destillirend; — *m-Phenylendithioharnstoff*, Schmelzpunkt 215°; — *m-Phenylendithiourethan*, Schmelzpunkt 116°; — *p-Phenylensenföl*, $C_6H_4(NCS)_2$, glänzende Nadeln aus Eisessig, Schmelzpunkt 130°; — *p-Phenylendithioharnstoff*, feine Nadeln, Schmelzpunkt 220°; — *p-Phenylendithiourethan*, weifses Krystallpulver, Schmelzpunkt 197°. — *m-Toluylensenföl*, $C_7H_6(NCS)_2$, lange Nadeln, Schmelzpunkt 56°; unter theilweiser Zersetzung bei etwa 300° siedend; — *m-Toluylenthioharnstoff*, Schmelzpunkt 206°; — *Diphenyltoluylendithiocarbamid*, Schmelzpunkt 168°. — *m-Toluylendithiourethan*, $C_7H_8[NC(OC_2H_5)SH]_2$, kleine Blättchen aus Benzol, Schmelzpunkt 119 bis 120°. — *o-Phenylensenföl*, $C_6H_4(NCS)_2$, wurde gereinigt durch Destillation mit Wasserdampf; farblose Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 59°; — *Phenylenthioharnstoff*, $C_6H_4(NH)_2CS$, weifse Blättchen vom Schmelzpunkt 298° aus Alkohol. — *o-Toluylensenföl* (1, 3, 4), $C_7H_6(NCS)_2$, aus Eisessig, in Blättchen vom Schmelzpunkt 42° krystallisirend; es giebt mit Salzsäure erhitzt, gröfstentheils *Monotoluylenthioharnstoff*, $C_7H_6(NH)_2CS$; dieser entsteht auch durch Umsetzung mit alkoholischem Ammoniak, er krystallisirt in Blättchen, welche bei 285° schmelzen. — *m-Phenylensenföl* giebt mit Kupferpulver auf 250° erhitzt, wenig *Isophtalsäurenitril*[1]) vom Schmelzpunkt 156 bis 157°; bei gleicher Behandlung entsteht aus *m-Toluylensenföl* ein bei 140 bis 141° schmelzender Körper, wahrscheinlich *β-Xylidinsäurenitril*.

O. Helmers[2]) untersuchte Additionsproducte des Phenylsenföls und Tolylsenföls. — Leitet man trockenes Chlor in eine

[1]) JB. f. 1876, 374. — [2]) Ber. 1887, 786.

Chloroformlösung von *Phenylsenföl* [1]) bis eine gelbliche Färbung auftritt, so scheidet die Lösung nach kurzem Stehen eine zersetzliche Verbindung aus; wiederholtes Einleiten von Chlor liefert weitere Mengen derselben, welche auf Grund ihrer Umsetzungen als *Phenylsenfölmonochlorid*, $(C_6H_5NCS)_2Cl_2$, zu bezeichnen ist. Löst man sie in warmem Alkohol, so krystallisiren gelbe Nadeln vom Schmelzp. 118°, welchen die Zusammensetzung des *Phenylsenföloxyds*, $(C_6H_5NCS)_2O$, zukommt. Aus p-Tolylsenföl wurde auf gleiche Weise das *p-Tolylsenföloxyd*, $C_{16}H_{14}N_2S_2O$, vom Schmelzp. 139°, erhalten. — Das Phenylsenfölmonochlorid giebt in Benzollösung mit trockenem Schwefelwasserstoff oder mit Natriumhydrosulfid erhitzt, symmetrischen *Diphenylsulfoharnstoff*; derselbe entsteht auch aus dem Phenylsenföloxyd in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff, sowie beim Erhitzen jener Verbindung mit Natriumhydrosulfid; das erwartete Phenylsenfölsulfid [2]) wurde nicht erhalten. — Die Einwirkung von *Brom* auf Phenylsenföl in Chloroform oder Eisessig führte nicht zu der von Sell und Proskauer [2]) beobachteten Verbindung. Wird Brom (10 g) in Eisessig (20 g) gelöst zu Phenylsenföl (5 g) in Eisessig (10 g) langsam zugegeben, so scheidet sich das unbeständige *Phenylsenföldibromid*, $C_6H_5NCS.Br_2$, ab, welches an der Luft Brom verliert und auf 100° erhitzt in *Phenylsenfölmonobromid*, $C_{14}H_{10}N_2S_2.Br_2$, übergeht; dieses Bromid krystallisirt aus Eisessig in glänzenden gelblichen Blättchen vom Schmelzpunkt 190°. Dasselbe wird beim Erwärmen mit Alkohol in *Phenylsenföloxyd* übergeführt. Auch aus p-Tolylsenföl entsteht ein Bromid, welches leicht Brom verliert und in das bei 210° unter Zersetzung schmelzende gelbliche Bromid, *Tolylsenfölmonobromid*, übergeht; letzteres krystallisirt aus Eisessig in glänzenden Blättchen und giebt mit Alkohol erwärmt das S. 652 erwähnte *p-Tolylsenföloxyd*, $C_{16}H_{14}N_2S_2O$. — Eine Addition von Jod an die Senföle wurde nicht erzielt. Kaliumhydroxyd und Natriumamalgam lassen aus *Phenylsenfölchlorid* Diphenylsulfo-

[1]) Vgl. Sell, JB. f. 1873, 734. — [2]) Vgl. Proskauer u. Sell, JB. f. 1876, 761.

harnstoff entstehen. Ammoniak und Anilin wirken auf Phenylsenfölmonobromid unter Bildung eines braunen Harzes, aus welchem Phenylsenföloxyd isolirt wurde.

Nitrile, Cyanamid und Verwandtes (Guanidine).

L. Henry [1]) behandelt die Geschichte, die Darstellung und die Eigenschaften des *Acetonitrils* ausführlich; Er beobachtete folgende physikalische Eigenschaften desselben; spec. Gewicht bei 13° = 0,7433; Siedepunkt 82,5° (764 mm); Brechungsindex für D = 1,13435. — Die Umwandlung des Acetonitrils (82 g) in Essigsäure wird bequem ausgeführt durch Kochen mit (300 g) Schwefelsäure (3 Vol.: 2 Vol. Wasser) oder durch (100 g) Salzsäure (14 Proc.), welche von selbst unter Temperaturerhöhung einwirkt. Die Zersetzung von trockenem Natriumacetat mit Chlorwasserstoff liefert reine Essigsäure. Die letztere destillirte bei 116,8 bis 117° und schmolz bei 16,2°; der Refractionsindex war für D = 1,37297.

Nach Demselben [2]) setzt sich *Jodmethyl* in Gegenwart von wasserhaltigem Methyl- oder Aethylalkohol mit Cyankalium unter lebhafter, zum Kochen des Reactionsgemisches führender Reaction um unter Bildung von *Acetonitril*. Die Reinigung wird durch Destillation, Trocknen mit Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid bewerkstelligt. Die Ausbeute ist beinahe die theoretische.

F. Ahrens [3]) hat die Anwendbarkeit der Sandmeyer'schen Reaction [4]) zur Darstellung von Cyaniden untersucht. — *o-Monoamidophenol*chlorhydrat (1 g) wurde, nachdem Versuche in wässeriger Lösung ohne Erfolg geblieben, in alkoholischer Lösung unter Abkühlung mit Aethylnitrit versetzt und das ausgeschiedene

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 13, 83 bis 120. — [2]) Compt. rend 104, 1181. — [3]) Ber. 1887, 2952. — [4]) JB. f. 1885, 1473.

Diazophenolchlorid in die Cyankaliumkupfersulfatlösung (5,5 g KCN, 5 g Kupfersulfat, 30 g Wasser) allmählich eingetragen; das abgeschiedene *o-Cyanphenol*[1]) hat den Schmelzpunkt 195°. — *m-Monoamidophenol* wurde in wässeriger Lösung diazotirt und diese in die heifse Cyankaliumkupfersulfatlösung eingetragen; das entstehende *m-Cyanphenol*[2]) hatte den Schmelzpunkt 82°. Auf gleiche Weise wurde aus *p-Monoamidophenol* *p-Cyanphenol* vom Schmelzpunkt 113° erhalten. — *o-Anisidin* wurde ebenso in *o-Methoxybenzonitril*, $C_6H_4(OCH_3)CN$, übergeführt, welches bei 265 bis 266° destillirte; ein Hydroxylaminderivat dieses Körpers zu erhalten, gelang nicht. — Alle genannten Cyanide wurden durch Ueberführung in die bekannten Säuren identificirt. — *p-Monoamidacetophenon* giebt, in wässeriger Lösung diazotirt und sodann in heifse Cyankaliumkupfersulfatlösung eingetragen, *p-Cyanacetophenon*, $C_6H_4(COCH_3)CN$, welches in Aether leicht löslich ist, und aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 60 bis 61° krystallisirt. Mit salzsaurem Hydroxylamin und äquivalenter Menge Natron in alkoholischer Lösung gekocht, liefert Cyanacetophenon *p-Cyanacetophenonoxim*, $C_6H_4[C(NOH)CH_3]CN$, welches, durch Krystallisation aus Wasser rein gewonnen, Blättchen vom Schmelzpunkt 160° bildet. Durch alkoholisches Kali wird Cyanacetophenon in *Acetylbenzoësäure*[3]) verwandelt. — *p-Monoamidobenzophenon* liefert auf analoge Weise *p-Cyanbenzophenon*, $C_6H_5COC_6H_4CN$, welches aus verdünntem Alkohol in gelblichen Warzen vom Schmelzpunkt 107 bis 108° krystallisirt. Mit Hydroxylamin liefert dieses analog bei andauerndem Kochen in alkoholischer Lösung *p-Cyanbenzophenonoxim*, $C_6H_5C(NOH)C_6H_4CN$, in weifsen Blättchen vom Schmelzpunkt 176°, welche in Alkohol löslich, in heifsem Wasser wenig löslich sind. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wurde das Cyanid in *p-Benzoylbenzoësäure*[4]) übergeführt. — Aus *p-Monoamidodimethylanilin* liefs sich durch Diazotiren in wässeriger Flüssigkeit und Eintragen der Lösung in heifse Cyankaliumkupfersulfatlösung

---

[1]) Grimaux, JB. f. 1870, 802; vgl. Tiemann, diesen JB.: aromatische Säuren (Salicylsäurenitril). — [2]) Smith, JB. f. 1877, 451. — [3]) Buchka u. Irish, dieser JB.: Ketone. — [4]) Zincke u. Rotering, JB. f. 1875, 595.

ein schmieriges Oel erhalten, welches nicht destillirt werden konnte; mit alkoholischem Kali verseift, entstand aus demselben *p-Dimethylamidobenzoësäure* [1]. — Die Darstellung der Cyanbenzolsulfosäure aus Diazobenzolsulfosäure gelang nicht.

E. Bamberger [2] hat gefunden, dafs aus den *aromatischen Nitrilen* bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung neben den zu erwartenden Aminen: $RCN + 4H = RCH_2NH_2$, auch *Kohlenwasserstoffe* entstehen unter Abspaltung von Blausäure: $RCN + 2H = RH + HCN$. Die entstehenden Kohlenwasserstoffe und Amine nehmen dabei auch Wasserstoff auf; aus *β-Naphtonitril* wurde z. B. *Naphtalindihydrür*, $C_{10}H_8 . H_2$ und *Tetrahydronaphtobenzylamin*, $C_{10}H_7(CH_4)CH_2NH_2$, erhalten.

E. Bamberger und W. Lodter [3] haben die Einwirkung von Natrium und Alkohol auf *α-Naphtonitril*, *Benzonitril* und *Tolunitril* untersucht. — α-Naphtonitril (10 g) gelöst in kochendem, absolutem Alkohol (150 g), läfst man rasch zu Natrium (18 g), welches sich in einem mit Kühler versehenen Kolben befindet, zufliefsen, erwärmt, bis alles Natrium gelöst ist, und destillirt mit Wasserdampf das Gemenge von *Dihydronaphtalin* und *Tetrahydro-α-naphtobenzylamin* über; diese werden durch Aether aus dem mit Natronlauge versetzten Destillate ausgezogen und sodann die Base durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure aus dem Aetherauszug entfernt. — Der Rückstand der Aetherlösung gab, über Natrium destillirt, *Dihydronaphtalin*, $C_{10}H_{10}$; es siedet bei 205° (713 mm) resp. 211° (corr.), erstarrt in glasglänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 15,5° und riecht schwach nach Naphtalin; es verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Aus 50 g Naphtonitril wurden 22 g Dihydronaphtalin und 11 g Tetrahydronaphtobenzylamin gewonnen; der Rest des Nitrils giebt Naphtoësäure. Das erstere entsteht auch aus *Naphtalin* durch Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung; dabei wurden 70 Proc. der theoretischen Ausbeute erhalten. Mit dem von Gräbe und Guye [4] erhaltenen Dihydronaphtalin ist die Ver-

---

[1] Michler, JB. f. 1876, 581. — [2] Ber. 1887, 1702. — [3] Ber. 1887 1704. — [4] JB. f. 1883, 573.

bindung identisch. Beim Durchleiten durch rothglühende Röhren zerfällt das Dihydronaphtalin in Naphtalin und Wasserstoff. — Mit Brom vereinigt sich Dihydronaphtalin in Chloroformlösung, wobei auch beim Abkühlen geringe Bromwasserstoffentwickelung stattfindet; nach dem Verdunsten des Chloroform hinterbleibt das bald erstarrende *Dihydronaphtalindibromid*, $C_{10}H_{10}Br_2$, eingebettet in ein gelb gefärbtes Oel, welches auch in einer Kältemischung nicht fest wird. Aus Alkohol oder Chloroform krystallisirt, bildet das Dibromid glasglänzende, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 73,5 bis 74°; es ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Das Dibromid verliert beim Erhitzen, beim Uebergiefsen mit concentrirter Schwefelsäure und beim Erwärmen mit alkoholischem Kali Bromwasserstoff, wobei Naphtalin entsteht; ein Zwischenproduct wurde nicht beobachtet. Nach Weinschenk krystallisirt das Dibromid monosymmetrisch: $a:b:c = 2,7156:1:2,5855$; $\beta = 63^{\circ}47'$; Formen: (001), (100), $(\bar{1}01)$, (110); Winkel: (110):(100) = 67° 41'; (100):(001) = 63° 47'; $(100):(10\bar{1}) = 60^{\circ}22'$. — Die oben erwähnte salzsaure Lösung scheidet auf Zusatz von Natronlauge *Tetrahydro-α-naphtobenzylamin*, $C_{11}H_{15}N$, ab; dasselbe ist ein farbloses, stark lichtbrechendes viscoses Oel, von süfslich ammoniakalischem Geruch; es siedet bei 269 bis 270° (722 mm corr.), es absorbirt Kohlensäure aus der Luft. Das *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{15}N.HCl$, ist in heifsem Wasser leicht löslich und bildet glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln; durch Salzsäure wird es aus wässeriger Lösung in Blättchen gefällt. Das chamoisgelbe *Platindoppelsalz*, $(C_{11}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$, ist in heifsem Wasser löslich. Das *Pikrat*, zuerst als Trübung in der Lösung entstehend, erstarrt beim Schütteln in gelben, in heifsem Wasser leicht löslichen Nädelchen. — Das Tetrahydronaphtobenzylamin entsteht auch aus Naphtobenzylamin, bei Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung; daneben entsteht ein Kohlenwasserstoff, vielleicht $C_{10}H_9-CH_3$. — *Benzonitril* (10 g) auf gleiche Weise wie Naphtonitril mit Natrium (14 g) reducirt, liefert neben Benzol und Benzylamin eine andere Base, vielleicht Tribenzylamin; die Hauptmenge aber wird verseift zu Benzoësäure. Während der Reaction tritt inten-

siver Geruch nach Carbylamin auf. — Aus *p-Tolunitril* entsteht auf gleiche Weise neben viel Toluylsäure wenig Toluol und *p-Tolubenzylamin* [1]), $C_6H_4(CH_3)CH_2NH_2$; das letztere ist ein in Wasser schwer lösliches, etwas nach Trimethylamin riechendes, farbloses Oel vom Siedepunkt 195° (uncorr.); sein *Chlorhydrat*, $C_8H_{11}N.HCl$, bildet atlasglänzende, sternförmig vereinigte flache Nadeln, vom Schmelzpunkt 234,5 bis 235°. Das *Platindoppelsalz*, $(C_8H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser in grofsen Tafeln.

E. Bamberger und O. Boekmann [2]) untersuchten die Einwirkung von Natrium auf *β-Naphtonitril*. 10 g Natrium wurden allmählich in die heifse Lösung von 10 g β-Naphtonitril in 100 g Alkohol eingetragen und das neben Dihydronaphtalin entstandene *Tetrahydro-β-naphtobenzylamin*, $C_{10}H_{11}–CH_2NH_2$, wie die isomere Verbindung (vergl. das vorhergehende Referat) abgeschieden; es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenartigem Geruch; es siedet bei 270,2° (corr. 729 mm), in reinem Zustand fluorescirt es nicht; an der Luft nimmt die Base Kohlensäure auf, das entstehende *Carbonat* bildet radial gestellte Nädelchen. Das *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{15}N.HCl$, zeigt glänzende, büschelförmig gruppirte Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind; sie schmelzen bei 228,5 bis 229°. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{11}H_{16}NCl)_2.PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser in eigelben, schwer löslichen, glänzenden Nadeln. Das *Sulfat* bildet in Wasser leicht lösliche, mehrere Centimeter lange, dünne Prismen, welche bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $(C_{11}H_{15}N)_2.H_2SO_4$ zeigen. Das ölig ausfallende *Pikrat* erstarrt beim Schütteln in gelben, schwer löslichen, glänzenden Nädelchen. Aus 100 g β-Naphtonitril wurden 70 g Chlorhydrat und 10 g Dihydronaphtalin erhalten neben Ammoniak, Blausäure, β-Naphtoësäure und β-Naphtoëamid. Dieses *β-Naphtoëamid*, $C_{10}H_7CONH_2$, schmilzt bei 192° und krystallisirt aus Alkohol in schief zugespitzten flachen Prismen.

S. Gabriel und R. Otto [3]) berichten über *o-Cyantoluol* [4]), welches aus o-Toluidin durch Umsetzung der Diazoverbindung

---

[1]) Vgl. Paterno und Spica, JB. f. 1875, 709. — [2]) Ber. 1887, 1711. — [3]) Ber. 1887, 2222. — [4]) Cahn, Inauguraldissertation, Berlin 1887.

gewonnen wurde. Leitet man in siedendes o-Cyantoluol (100 g) trockenes Chlor ein, bis die Gewichtszunahme 30 g beträgt, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten; nach Absaugen eines Oeles und Krystallisation aus Alkohol erhält man 70 g *o-Cyanbenzylchlorid*, $CN-C_6H_4CH_2Cl$; dieses löst sich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol, schmilzt bei 60 bis 61,5° und siedet bei 352° unter 758,5 mm; es wirkt heftig reizend auf die Schleimhäute. Nach A. Fock krystallisirt das Cyanbenzylchlorid monosymmetrisch; $a:b:c = 0,475:1:0,2959$; $\beta = 60^{\circ}2'$; beobachtete Formen sind (010), (110), (120), (001), (011); Spaltbarkeit vollkommen nach (010). — Durch ³/₄stündiges Kochen von Cyanbenzylchlorid (30 g) mit Cyankalium (15 g), in Wasser (60 g) und Alkohol (300 g) gelöst, erhält man nach Abdestilliren des Alkohols *o-Cyanbenzylcyanid*, $C_6H_4(CN)CH_2CN$ (25 g), welches aus diesem in Blättchen krystallisirt vom Schmelzpunkt 81°.

Derselbe und Br. Weise [1]) berichteten über andere Derivate des *o-Cyantoluols*. Das neben Cyanbenzylchlorid (vergl. vorhergehendes Referat) entstandene Oel, gab bei weiterer Chlorirung in der Siedehitze, bis die aufgenommene Chlormenge zwei Atomen Chlor entsprach, eine bei 260° siedende Verbindung, das *o-Cyanbenzalchlorid*, $CNC_6H_4CHCl_2$. Durch Erhitzen dieses Körpers (5 g) mit rauchender Salzsäure (15 ccm), während zwei Stunden auf 170°, erhält man die bei 97° schmelzende *Phtalaldehydsäure* [2]). Läfst man o-Cyanbenzalchlorid mit vierfachem Volum Schwefelsäure mehrere Tage lang stehen, giefst sodann in Wasser und behandelt das langsam erstarrende Reactionsproduct mit Alkohol, so bleibt eine Verbindung zurück, welche aus kochendem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 216° krystallisirt; diese scheint mit *Diphtalidäther* [3]) identisch zu sein. Wird die Chlorirung des Cyantoluols fortgesetzt, bis etwa drei Atome Chlor aufgenommen sind, so erhält man *o-Cyanbenzotrichlorid*, $CNC_6H_4-CCl_3$, welches aus heifsem Alkohol in glasglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 94 bis 95° anschiefst, sowie bei

---

[1]) Ber. 1887, 3197. — [2]) Vgl. Racine, diesen JB.: Säuren der aromatischen Reihe. Colson u. Gautier, JB. f. 1886, 640 f. (o-Phenylenglyoxylsäure). — [3]) Racine, dieser JB.: aromatische Säuren.

circa 280° destillirt. Mit rauchender Salzsäure erhitzt, liefert es Phtalsäure. — Nach A. Fock krystallisirt *o-Cyanbenzotrichlorid* monosymmetrisch; $a:b:c = 1{,}5464:1:1{,}1056$; $\beta = 73^{0}\,53'$; beobachtete Formen (100), (010), (001), (100), ($\bar{1}$11), (111), ($\bar{2}$01), (201). Spaltbarkeit nach (010); optische Axenebene ist die Symmetrieebene.

F. Tiemann [1]) machte eine Mittheilung über *Salicylsäurenitril*, welches nach Henry [2]) bei 280 bis 285°, nach Grimaux [3]) und Ahrens [4]) bei 195° schmelzen soll. Auf Seine Veranlassung wurde *Salicylsäurenitril* aus dem *Aldoxim des Salicylaldehyds* sowie aus dem *Thiamid der Salicylsäure* dargestellt, und als bei 98° schmelzende Verbindung erhalten; es ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung und siedet im Vacuum unzersetzt. Mit Hydroxylamin giebt die Verbindung leicht ein Amidoxim und dieses entseht auch direct aus dem Thiamid.

R. Otto und K. Voigt [5]) berichteten über eine Untersuchung des starren (*polymeren*) *α-Dichlorcyanäthyls* [6]). — Dieses entsteht aus den flüssigen Isomeren bei Gegenwart von Salzsäure; deshalb bildet sich auch beim Chloriren des Propionitrils um so weniger des festen Products, je höher die Temperatur ist; wahrscheinlich ist es ein Chlorwasserstoffadditionsproduct, welches zwischen 100 und 120° unter Abspaltung von Salzsäure destillirt und zur Entstehung des Polymeren führt. Leitet man nach A. W. Kahlbaum [7]) bei einer Temperatur von 7° getrocknetes Chlor in Propionitril, bis keine Absorption weiter statthat, so entstehen dabei etwa 6 g des festen Polymeren. Die filtrirte Flüssigkeit scheidet beim Stehen Krystalle ab unter Salzsäureentwickelung und beim Hinstellen im Vacuum erstarrt die ganze Menge; aus 200 g Propionitril wurden über 300 g reines starres Dichlorpropionitril erhalten. Natrium, Natriumamalgam oder Kalium wirken auf das flüssige Dichlorpropionitril unter Bildung schlecht charakterisirter Verbindungen; es entstehen nur geringe Mengen des Polymeren.

[1]) Ber. 1887, 3082. — [2]) JB. f. 1869, 616. — [3]) JB. f. 1870, 801. — [4]) Vgl. diesen JB. S. 654. — [5]) J. pr. Chem. [2] 36, 78 bis 98. — [6]) Dichlorpropionitril, JB. f. 1877, 341. — [7]) Persönliche Mittheilung.

Concentrirte Schwefelsäure reagirt nur unter Bildung von α-Dichlorpropionamid. — Gleiche Volumina Schwefelsäure und Wasser führen beim Kochen das starre *Dichlorpropionitril* in *α-Dichlorpropionsäure* über; aus 250 g wurden 170 g reine Säure erhalten. Alkohol und Salzsäure verwandeln das Nitril in die *Säureäther*; es wurden der Methyläther und Aethyläther rein gewonnen; die Umwandlung ist eine sehr unvollkommene. — Mit alkoholischem Ammoniak auf etwa 95° erhitzt, geht das starre Nitril glatt über in *α-Dichlorpropionamid.* — Alkoholisches Kali wirkt in geschlossener Röhre bei 95° ein unter Bildung brauner, in Wasser löslicher Körper, von Salzen chlorhaltiger Säuren, von Ammoniak und wenig Dichlorpropionamid; im offenen Gefäfs auf dem Wasserbade entsteht Ammoniumcarbonat, die alkalische Lösung enthält ein in Aether lösliches Säuregemenge, in welchem nach dem Geruch Brenztraubensäure vorhanden ist. — Stickstofftrioxyd wirkt in Eisessig nicht auf das starre Nitril ein. — Alkoholische Lösungen dieser Verbindung werden auf dem Wasserbade durch Natriumamalgam dunkel gefärbt. — Behandelt man das starre Dichlorpropionitril (100 g) in möglichst concentrirter alkoholischer Lösung mit Zink (300 g) und Eisessig (50 g), so findet eine sehr heftige Reaction statt, welche durch Abkühlen zu mäfsigen ist; nach weiterem Zusatz von (30 bis 40 ccm) Eisessig wurde auf dem Wasserbade sechs Stunden auf etwa 70° erwärmt, das Reactionsproduct sodann, nachdem der Alkohol verdampft und das Zink durch Natriumcarbonat gefällt war, mit Aether ausgeschüttelt, wobei ein Oel auftrat, welches im Exsiccator zu eisblumenartigen Nadeln erstarrte; anhaftendes Oel wurde abgeprefst und etwa 12,5 g der Krystalle gewonnen, welche *Cyanurtriäthyl*, $C_9H_{15}N_3$, sind. Dieses schmilzt bei 29°, es bildet nach Vater glasglänzende hexagonale Prismen; es destillirt bei 193 bis 195°, verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur, ist sehr leicht in Aether, Alkohol und Petroleumäther, weniger löslich in Wasser und riecht nach Opium. Seine wässerige Lösung reagirt neutral, sie schmeckt kühlend und brennend; die gesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen. Es ist in Salzsäure leichter löslich als in Wasser, die saure Lösung giebt bei schwachem Erwärmen mit

Platinchlorid das Doppelsalz eines Zersetzungsproducts. — Mit Salzsäure erhitzt, zerfällt das Cyanurtriäthyl in Ammoniak und *Propionsäure*. — Führt man die Reduction des starren Dichlorpropionitrils in Gegenwart von Wasser und mehr Alkohol aus, so erhält man bei sonst gleichem Verfahren wie oben eine *Base*, $C_9H_{16}N_2$, welche durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther und Destillation gereinigt wurde. Sie bildet wawellitartig vereinigte, lange, seide- resp. atlasglänzende Nadeln oder durchscheinende monokline Tafeln, ist ohne Geruch und schmeckt bitter. Sie schmilzt bei 111° und destillirt bei 273°; die Dämpfe reizen zum Husten. Sie ist nicht mit Wasserdampf flüchtig und löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, weniger in Petroleumäther oder Wasser. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch. Das *Chlorhydrat*, $C_9H_{16}N_2 . HCl$, bildet sehr leicht in Alkohol oder Wasser lösliche prismatische Nadeln, welche bitter schmecken. Das *Platindoppelsalz*, $(C_9H_{16}N_2HCl)_2 . PtCl_4$, zeigt leicht lösliche, orangegelbe Körner. Das *Silbersalz*, $(C_9H_{15}N_2Ag)_2 . 3 H_2O$, fällt auf Zusatz von Ammoniak zur Lösung des Nitrats als in Ammoniak schwer löslicher, flockiger, weifser Niederschlag. — Nach Shadwell und nach Kahlbaum bildet das starre *α-Dichlorpropionitril* monosymmetrische Säulen; $a:b:c$ = 0,6291 : 1 : 0,5710 (Shadwell); $a:b$ = 0,6266 : 1 (Kahlbaum); $\alpha:\beta$ = 75° 32′ (Shadwell); 75° 25′ (Kahlbaum); spaltbar nach (001); optische Axenebene ⊥ zur Symmetrieebene. Flächen: (001), (100), (010), (110), ($\bar{1}$11), (021); Winkel: (001) : (100) = 104° 28′ (35′); (001) : (010) = 90°; (010) : (100) = 121° 21′ (2′); (100) : (110) = 148° 45′; (010) : (n10) = 170° 17′; (010) : ($\bar{1}$11) = 115° 17′; (010) : (111) = 110° 7′; (010) : (021) = 137° 53′ (57′,5). — Wie es scheint, läfst sich *Cyanurtriäthyl* in weit besserer Ausbeute gewinnen, indem man Zinkstaub in die alkoholische Lösung des starren Dichlorpropionitrils einträgt.

Fr. R. Japp und N. H. J. Miller[1]) berichteten über *Hydrocyanide* von *Diketonen*. Die früher beschriebene[2]) Verbindung $C_{16}H_{12}N_2O$, aus Benzil und Cyanwasserstoff, vom Schmelzp. 196

[1]) Chem. Soc. J. 51, 29. — [2]) JB. f. 1883, 992.

bis 197°, hat schwach basische Eigenschaften, sie löst sich in warmer Salzsäure und diese scheidet farblose Blättchen ab, welche in Berührung mit Wasser wieder gelb werden. Concentrirte Salzsäure zersetzt die Verbindung beim Erhitzen auf 170° nicht, auch wässerige Kalilauge wirkt nicht ein. — Neben jener Verbindung entsteht ein Gemisch von Säuren, welche in der wässerigen Mutterlauge bleiben; in einem Falle gelang es, eine *Säure*, $C_{16}H_{13}NO_4 = C_6H_5C(OH, COOH)-C(OH, CN)C_6H_5$, zu isoliren, welche sich in heifsem Wasser löst und in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 196° krystallisirt. — *Benzildihydrocyanid* kann leicht gewonnen werden durch Einleiten von gasförmigem Cyanwasserstoff in eine kalt gehaltene alkoholische Lösung des Benzils; nach mehrtägigem Stehen scheidet sich das Cyanid aus. Daneben entsteht Aethylbenzoat, dessen Menge mit der des angewandten Alkohols wächst. — Den früher (l. c.) beschriebenen Einwirkungsproducten von Salzsäure auf *Phenanthrenchinondihydrocyanid*, $C_{16}H_{11}NO$, Schmelzpunkt 241°, und $C_{16}H_{13}NO_2$, Schmelzpunkt 183°, kommt die Zusammensetzung $C_{15}H_9NO$ und $C_{15}H_{11}NO_2$, zu. — Der Verbindung $C_{15}H_{11}NO_2$ wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid kein Wasser entzogen; auf 200° erhitzt, verliert sie Ammoniak und es entsteht ein hochschmelzendes Sublimat, welches in Eisessig unlöslich, in Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich ist und wahrscheinlich aus *Diphenanthrylenazotid* besteht. Mit Chromsäure oxydirt, liefert es Phenanthrenchinon. — Die frühere Annahme, dafs die Verbindung $C_{15}H_{11}NO_2$, aus der Verbindung $C_{15}H_9NO$ bei der Einwirkung von Natriumcarbonat entstehe, erwies sich nicht als richtig; beide Verbindungen bilden sich neben einander aus dem Dihydrocyanid; beim Kochen mit Sodalösung wird die erstere zerstört und die Verbindung $C_{15}H_9NO$, durch Salzsäure sodann aus der Lösung gefällt. Diese löst sich in heifser Natriumcarbonatlösung und es krystallisirt ein *Natriumsalz*, $C_{15}H_{10}NO_2Na . 4 H_2O$, in dünnen, sechsseitigen Tafeln. Ebenso entsteht ein *Baryumsalz*, $(C_{15}H_{10}NO_2)_2Ba . 7 H_2O$. Die Verbindung $C_{15}H_9NO$, giebt oxydirt kein Phenanthrenchinon.

Nach G. S. Johnson [1]) werden durch Zusatz von gesättigter

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 42, 365; Chem. News 55, 304

Natriumacetatlösung (1 Vol.) und kalt gesättigter Quecksilberchloridlösung (5 Vol.) zu frischem normalem *Harn* (20 Vol.) alle reducirenden Substanzen desselben gefällt; zuerst entsteht eine flockige Fällung, in welcher Harnsäure enthalten ist und beim Stehen scheidet sich das *Quecksilbersalz*, $4(C_4H_7N_3O.HCl.HgO).3HgCl_2$, in sphärischen, mikroskopisch kleinen Aggregaten ab. Aus denselben wird durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff das *Chlorhydrat*, $C_4H_7N_3O.HCl$, und aus dem letzteren die reducirende Base, das *Kreatinin*, $C_4H_7N_3O$, gewonnen, welches sich aus erwärmter Lösung in quadratischen Tafeln, bei Vermeidung jeglicher Erwärmung aber in langen, verwitternden, wasserhaltigen Prismen, $C_4H_7N_3O . 2H_2O$, abscheidet. Das *Platinsalz* der Base fällt aus alkoholischer Lösung wasserfrei aus, aus der wässerigen aber gewinnt man es beim Eindampfen in orangegelben Prismen in der Zusammensetzung $2(C_4H_7N_3O.HCl).PtCl_4.2H_2O$. In 24 Stunde werden von einem gesunden Manne 1,7 bis 2,1 g der reducirenden Base abgeschieden. Nach Johnson beruht die Reductionsfähigkeit des normalen *Harns* nur auf der Anwesenheit der Harnsäure und jener Base. — Das natürliche Kreatinin unterscheidet sich von dem künstlichen Product in folgenden Eigenschaften. Das Chlorhydrat des ersteren krystallisirt aus Wasser in verwitternden Krystallen, das des letzteren ist immer wasserfrei. Das Platinsalz des künstlichen Kreatinins erfordert beinahe die doppelte Menge Wasser zur Lösung, verglichen mit dem Platinsalz des natürlichen Kreatinins. Das Goldsalz des künstlichen Kreatinins wird durch Aether zersetzt, das andere nicht. Und schliefslich ist das Reductionsvermögen von 4 Mol. natürlichem Kreatinin gleich demjenigen von 5 Mol. künstlichem Kreatinin, gleich dem von 2 Mol. Glucose.

G. Colasanti [1]) theilte mit, dafs die Weyl-Salkowski'schen *Kreatininreactionen* [2]), die rubinrothe Färbung auf Zusatz von Nitroprussidnatrium und Natronhydrat, sodann die smaragdgrüne Färbung mit Eisessig, auch durch andere *Säuren*, nämlich Ameisensäure (schon in der Kälte), Propionsäure, Buttersäure und Valerian-

[1]) Gazz. chim. ital. 17, 129. — [2]) JB. f. 1880, 1106.

säure; aufserdem durch Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Bromwasserstoff, Bor- und Molybdänsäure hervorgerufen werden können. Auch in einem schon stark zersetzten alkalischen *Urin* kann die Kreatininreaction noch ausgeführt werden; in dem alkalischen Urin gelingt ferner die Reaction auch ohne Zusatz von Natronhydrat. Durch letztere ist in dem alkalischen Harn auch das Vorhandensein des Kreatinins zu erkennen, es ist in demselben also nicht in Kreatin umgewandelt.

E. Duvillier[1]) berichtete über α-Amidocapro-cyamin und -cyamidin. — Durch mehrmonatliches Zusammenstehenlassen von *Leucin* (1 Thl.) und *Cyanamid* (6 Thln.) mit wenigen Tropfen Ammoniak entsteht *α-Monoamidocaprocyamin*, $(NH)C(NH_2)-NH-CH(COOH)-(CH_2)_3-CH_3$; man isolirt dasselbe, indem die Lösung eingedampft, sodann der Rückstand mit Alkohol ausgekocht und das Ungelöste aus Wasser krystallisirt wird. Das Amin bildet glänzende Blätter; 89 Thle. Wasser lösen bei 16° einen Theil desselben. In Alkohol ist es schwer löslich. Durch Kochen des Cyamins mit verdünnter Schwefelsäure entsteht *α-Monoamidocaprocyamidin*, $(NH)C(NH)-NH-CH(CO)-(CH_2)_3-CH_3$; zur Darstellung desselben wird, nach dem Ausfällen der Schwefelsäure durch Barythydrat, zur Trockne verdampft und jene Verbindung aus Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt erhalten. Bei 22° löst sich 1 Thl. derselben in 18 Thln. Alkohol. Es ist auch in Wasser löslich; beim Kochen mit letzterem wird jedoch das Cyamin zurückgebildet[2]).

B. Rathke[3]) schliefst sich auf Grund der Beobachtung Ponomarew's[4]), nach welcher aus Silbercyanurat mit Jodalkylen auch die unbeständigen normalen Aether entstehen, sowie der Beobachtung A. W. Hofmann's[5]), nach welcher die beständige Diäthylisocyanursäure eine Hydroxylverbindung ist, auch der Auffassung an, welche in der *Cyanursäure* die normale Verbindung erkennt. Er vertritt aber die Ansicht, dafs eine durch die Atomgruppirungen C(OH)=N und CO–NH, resp. $C(NH_2)=N$

[1]) Compt. rend. 104, 1290. — [2]) Vgl. Duvillier, JB. f. 1886, 554. — [3]) Ber. 1887, 1056. — [4]) JB. f. 1885, 604. — [5]) JB. f. 1886, 521.

und C(NH)—NH, bedingte Isomerie nicht zu beobachten sein werde, dafs also Cyansäure, Thiocyansäure, Cyanursäure, Cyanamid, Melamin u. s. w. nur in einer Form existenzfähig seien. Um die Umsetzungen der Verbindungen zu erklären, darf man nach Ihm die genannten Atomgruppirungen sowie die folgenden, ebenfalls leicht in einander übergehenden CS—NHR und C(SH)=NR, CNC—NHR und (NH)C=NR, neben einander benutzen. Für das normale *Triphenylamin* z. B. sind in dem Sinne die folgenden Formeln gleichberechtigt: [—N=C(NHR)—N=C(NHR)—N=C(NHR)—] und [—NH—C(NR)—NH—C(NR)—NH—C(NR)—].

Derselbe [1]) berichtete über *Thioammelin* [2]), welches entsteht durch Vereinigung von *Dicyandiamid* und Thiocyansäure. Man löst zu dem Zweck Dicyandiamid (1 Mol.) und Rhodanammonium (2 Mol.) in wenig Wasser, macht durch die äquivalente Menge Salzsäure die Thiocyansäure frei, erhitzt längere Zeit auf dem Wasserbade und dampft ein. Durch Lösen in kochendem Wasser und Fällen mit Ammoniak erhält man das Thiammelin in mikroskopisch kleinen Nädelchen; durch Ueberführung in das schwer lösliche Sulfat wird es gereinigt. 4 g Dicyandiamid gaben 4,8 g rohes Thiammelin, der Rest des Dicyandiamids wird in *Dicyandiamin* verwandelt. Das Thiammelin ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in kochendem Wasser; von Natronlauge wird es sofort gelöst, von Ammoniak nur schwer. Durch Essigsäure wird es aus heifser, alkalischer Lösung in wolleähnlichen Nädelchen gefällt. Mit concentrirter Kalilauge giebt es ein krystallinisches Kalisalz; das Silbersalz ist gallertartig. Thiammelin giebt ferner mit Kupfersulfat einen canariengelben, flockigen Niederschlag; sein *Sulfat*, $(C_3N_5H_5S)_2 . H_2SO_4 . 3 H_2O$, glänzende Blättchen, leicht löslich in heifsem Wasser, verliert das Krystallwasser bei 120°. Das *Oxalat* von der Zusammensetzung $(C_3H_5N_5S)_2 . C_2H_2O_4$, über Schwefelsäure oder bei 100° getrocknet, in Nadeln krystallisirend, ist in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich. Das Nitrat bildet haarfeine Nadeln; das leicht lösliche Chlorhydrat giebt mit Platinchlorid eine braungelbe Fällung eines Zersetzungsproducts.

---

[1]) Ber. 1887, 1059. — [2]) JB. f. 1885, 633; Klason, JB. f. 1886, 543.

— Mit starker Salzsäure erhitzt, liefert das Thiammelin Cyanursäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Auch beim Kochen mit Barythydrat findet diese Zersetzung, aber schwierig, statt. Das Silbersalz des Thiammelins giebt mit Bromäthyl auf 140° erhitzt ein *Bromid*, $C_3N_3(NH_2)_2SC_2H_5 . C_2H_5Br$ (?); eine gummiartige, in Wasser leicht lösliche Masse, welche mit Natronlauge gekocht Mercaptan liefert; mit Silberoxyd digerirt, giebt es eine alkalische Flüssigkeit. Thiammelin reagirt beim Erhitzen mit Aethylbromid in alkoholischer Lösung; es entsteht Mercaptan und bromwasserstoffsaures Ammelin. — *Ammelin* giebt ein schwer lösliches *Baryumsalz*, welches durch Kohlensäure zerlegt wird. — *Thioammelin* liefert, mit *Aethylenbromid* und Alkohol auf 110 bis 120° erhitzt, neben Ammelin das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser zu reinigende *bromwasserstoffsaure Aethylenthioammelin*, $C_5H_8N_5SBr$; dieses giebt mit Chlorsilber das leichter lösliche Chlorid. Silbernitrat fällt alles Halogen des Salzes aus. Die mit Silberoxyd frei gemachte Base löst letzteres auf; sie wurde nicht rein erhalten. Mit Brom entsteht aus dem Bromid ein schwer lösliches *Perbromid* in orangefarbenen, schwer löslichen Nadeln, woraus das Brom beim Erwärmen entweicht, unter gleichzeitiger, weitergehender Zersetzung. — *Dicyandiamid* giebt mit *Schwefelkohlenstoff* und Weingeist auf 150° erhitzt, neben Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, einem stinkenden Oel, *Guanidinsulfocyanat* (als Zwischenproduct entsteht wahrscheinlich Thiodicyandiamin [1]) und *Thioammelin*. Neben diesem wurde in geringer Menge eine in kochender Oxalsäure unlösliche, in Barytwasser lösliche und durch Essigsäure aus diesem in Blättchen auszuscheidende Verbindung beobachtet. Diese letztere giebt ein schwer lösliches Barytsalz in gelblichen Nadeln, vielleicht $[C_3N_3(NH_2, OH)S]_2Ba . H_2O$ (?).

Schmilzt man nach B. Rathke [2]) *Triphenylthiodicyandiamin* [3]) oder erhitzt es längere Zeit auf 140 bis 150°, so entsteht neben Sulfocyansäure, sowie schwefelfreien Basen, Diphenyl-

---

[1]) JB. f. 1878, 345. — [2]) Ber. 1887, 1065. — [3]) JB. f. 1879, 340; dort Triphenylthiodicyandiamidin benannt.

schwefelharnstoff und *Triphenylthioammelin*, $C_{21}H_{17}N_5S$. Zu deren Trennung wird die weiche, gelbe Schmelze in wenig Alkohol gelöst, mit einem grofsen Ueberschufs Kalilauge vermischt und in Wasser gegossen. Eine zähe Masse, welche die schwefelfreien Basen enthält, scheidet sich aus; in die getrennte Lösung wurde Kohlensäure eingeleitet, die entstehende flockige Fällung in alkoholischer Kalilauge gelöst und die Lösung mit Salzsäure versetzt. Es scheidet sich sodann *Triphenylthioammelinchlorhydrat* in Blättchen ab, welche von gleichzeitig krystallisirendem Diphenylschwefelharnstoff durch ihre Unlöslichkeit in Alkohol zu trennen sind. — Die ausgeschiedene zähe Masse (siehe oben) ist leicht löslich in Alkohol und verdünnter Salzsäure, in diesen Lösungen bildet sich beim Stehen eine unlösliche Base, resp. deren fast unlösliches chlorwasserstoffsaures Salz, in welcher *Tetraphenylmelamin* [1]) vom Schmelzpunkt 217° erkannt wurde. Nach A. W. Hofmann [1]) entsteht dieses Amin beim Erhitzen von *Diphenylguanidin*; auch bei dieser Bildungsweise ist es aber nach Rathke nicht in der Schmelze enthalten, sondern bildet sich erst in der Lösung; aufserdem ist nicht das Tetraphenylmelamin, sondern eine Base, [$-NH-C(NC_6H_5)-N(C_6H_5)-C(NC_6H_5)-$], welche durch Vereinigung von *Phenylcyanamid* (1 Mol.) mit *Diphenylcarbimid*, (1 Mol.) entsteht, das Hauptreactionsproduct. Die beiden Bildungsweisen des Tetraphenylmelamins sind in folgender Weise zu erklären; das Diphenylguanidin, aus dem Triphenylthiodicyandiamin regenerirt, zerfällt weiterhin in Ammoniak und Diphenylcarbimid, $C(NHC_6H_5)_2NH = NH_3 + C(NC_6H_5)_2$, und andererseits in Anilin und Phenylcyanamid; durch Vereinigung von Phenylcyanamid (2 Mol.) und Diphenylcarbimid (1 Mol.) entsteht das Tetraphenylmelamin. — Aus *Phenylsenföl* (1 Mol.) und *Phenylcyanamid* (2 Mol.) entsteht gleichfalls *Triphenylthioammelin* und zwar dieses (15 g) auch direct aus dem Gemisch (100 g) von Phenylsenföl und Diphenylguanidin; ebenso beim Erhitzen von krystallisirtem *Phenylcyanamid* (2 Mol.) mit *Phenylsenföl* (1 Mol.). Aufserdem entsteht es beim Erhitzen von *Tetraphenylmelamin* mit *Schwefel-*

[1]) JB. f. 1874, 823; f. 1875, 724.

kohlenstoff auf 150° und schliefslich sehr leicht beim Kochen von *Triphenylthiodicyandiamin* in alkoholischer Lösung mit *Rhodanquecksilber*, nach der Gleichung $C_{20}H_{18}N_4S + CNSH - H_2O = C_{21}H_{17}N_5S$. — *Triphenylthioammelin* ist löslich in Alkalien, durch Kohlensäure wird es gefällt; es schmilzt bei 238°, ist schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht löslich in Chloroform. — Das in Alkohol schwer, in Wasser nicht lösliche *Chlorhydrat*, $C_{21}H_{17}N_5S.HCl$, bildet quadratische Blättchen. Das Sulfat zeigt schwer lösliche Nädelchen. Mit Essigsäure bildet *Triphenylthioammelin* kein Salz; mit alkoholischer Kalilauge dagegen ein leicht lösliches, in Nadeln krystallisirendes Kalisalz, das in alkoholischem Ammoniak löslich ist; die Lösung giebt mit Silbernitrat ein amorphes gelbes Silbersalz, $C_{21}H_{16}N_5SAg$, welches beim Kochen mit Ammoniak nicht geschwärzt wird. Rauchende Salzsäure wirkt auf Triphenylthiammelin bei 150° kaum, Schwefelkohlenstoff gar nicht. — Mit Alkohol und Bromäthyl zwei Stunden auf 100° erhitzt, entsteht aus dem *Triphenylthioammelin* das *bromwasserstoffsaure Mercaptid*, $C_3N_5H(C_6H_5)_3\,SC_2H_5.HBr$; letzteres ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in kochendem Wasser; es bildet stark lichtbrechende, anscheinend trikline Prismen. Die durch Ammoniak oder Alkalien freigemachte Base ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt gut; ihr Schmelzpunkt liegt über 100°; doch schmilzt sie auch unter Wasser. Wird das bromwasserstoffsaure Salz in Alkohol mit Kalilauge gekocht, so entsteht *Triphenylammelin*, $C_3N_5H(C_6H_5)_3OH$; $C_3N_5H(C_6H_5)_3(SC_2H_5) + KOH = KSC_2H_5 + C_3N_5H(C_6H_5)_3OH$. Diese Verbindung ist in Alkohol schwer, in Chloroform leichter löslich; durch Fällen einer mittelst Kalilauge hergestellten alkoholischen Lösung mit Salzsäure oder der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats mit Natriumcarbonat erhält man das Triphenylammelin in farblosen Krystallblättchen, vom Schmelzpunkt 275°, welche oft zu schwalbenschwanzförmigen Zwillingen zusammentreten. Das *Chlorhydrat* bildet in Alkohol und Wasser leicht lösliche Nadeln, deren Lösungen sauer reagiren. Das *Platinsalz* fällt beim Erkalten der alkoholischen Lösung in hübschen Krystallen. Durch Kochen der Base mit verdünnter Schwefelsäure ent-

steht die Lösung *des Sulfats*, welche beim Erkalten neben wenig Krystallen eine Gallerte ausscheidet; die letztere zerfällt beim Stehen, schneller beim Erwärmen in sechsseitige Täfelchen. — Aus dem *Tetraphenylmelamin* entsteht das gleiche *Triphenylammelin*, u. z. beim vierstündigen Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 140°. — *Triphenylammelin* mit rauchender Salzsäure auf 150 bis 160° erhitzt, liefert eine *Säure* (vielleicht *Monophenylcyanursäure*) vom Schmelzpunkt 285 bis 289°, welche in heifsem Wasser leicht löslich ist und in platten Nadeln krystallisirt. Das Ammoniaksalz derselben dissociïrt sich beim Eindampfen seiner Lösung. — Der Vergleich des Triphenylammelins mit den gleich zusammengesetzten Verbindungen Hofmann's [1]) erweist die Verschiedenheit derselben. — Das oben erwähnte *Merkaptidsalz* giebt mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt, Merkaptan und ein neues *Triphenylmelamin* vom Schmelzpunkt 185 bis 188°; es ist leicht löslich in Alkohol, und krystallisirt in kleinen Nädelchen. Dieses ist in alkoholischer, nicht in wässeriger Salzsäure löslich; das Platinsalz ist in Alkohol leicht löslich; das Sulfat fällt aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure aus. — Mit Berücksichtigung der möglichen Umlagerungen (vergleiche diesen JB. S. 665) ist die Constitution der beschriebenen Verbindungen durch folgende Formeln auszudrücken: *Triphenylthiammelin*: $[-C(SH)=N-C(NC_6H_5)-NH-C(NC_6H_5)-N(C_6H_5)-]$, *Tetraphenylmelamin*: $[-C(NC_6H_5)-NH-C(NC_6H_5)-NH-C(NC_6H_5)=N(C_6H_5)-]$, *Triphenylmelamin*: $[-C(NH)-NH-C(NC_6H_5)-NH-C(NC_6H_5)-N(C_6H_5)-]$, *Triphenylammelin*: $[-CO-NH-C(NC_6H_5)-NH-C(NC_6H_5)-N(C_6H_5)-]$.

Nach B. Rathke [2]) liefert der *Triphenylguanylthioharnstoff*, welcher aus Diphenylguanidin und Phenylsenföl entsteht, beim Behandeln mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung *Triphenyldicarbimid*, $[-(C_6H_5)N-C(NC_6H_5)-NH-C(NC_6H_5)-]$; es ist dies eine schwach gelblich gefärbte, starke Base, welche aus Alkohol in langen Nadeln mit 1 Mol. Wasser krystallisirt; sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; sie schmilzt unter

[1]) JB. f. 1885. 638. — [2]) Chem. Centr. 1887, 1348 (Ausz.).

Wasser und bildet in Wasser unlösliche Salze. Sie entsteht auch neben Tetraphenylmelamin beim Erhitzen von Diphenylguanidin. — Da die Eigenschaften des Dicyandiamids ganz andere sind als die obiger Base, mufs demselben (als einem Derivat des Guanidins) eine von der gebräuchlichen abweichende Constitution zukommen. — Im Entstehungszustand vereinigt sich das Triphenyldicarbimid mit Sulfocyansäure zu *Triphenylthioammelin*, mit Ammoniak zu *Triphenylbiguanid*, $NH_2C(NC_6H_5)-NH-C(NC_6H_5)-NHC_6H_5$, vom Schmelzpunkt 137°.

A. Smolka[1]) stellte *Allylbiguanidkupfersulfat*, $(C_5H_{10}N_5)_2Cu.H_2SO_4$, dar, durch Erhitzen einer mit *Allylamin* versetzten Lösung von Kupfersulfat und *Dicyandiamid*[2]) während fünf Stunden auf 100° im geschlossenen Rohr; es war dann ein dunkelrothes Salz von obiger Zusammensetzung ausgeschieden und die Lösung lieferte noch in dem Mafse als Allylamin entwich, ein hellrosenrothes Salz mit 1 Mol. Krystallwasser. Aus heifser Lösung erhält man das wasserfreie Salz in Körnern, aus kalter das wasserhaltige Salz in kleinen Nadeln. Das bei 130° entwässerte Salz ist sehr hygroskopisch. Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes in Wasser ist bei 17° 0,0245 : 100; bei 100° dagegen 0,0445 : 100; in sauren und alkalischen Lösungen löst sich dasselbe in gröfserer Menge. — Aus dem Sulfat erhält man durch Umsetzung mit Chlorbaryum das *Chlorhydrat*, $(C_5H_{10}N_5)_2Cu.2HCl.2H_2O$; es bildet leicht in Wasser lösliche, rosenrothe, himbeerartige Aggregate. Die Lösung dieses Chlorhydrats giebt Fällungen mit Sulfaten, Carbonaten, Phosphaten, concentrirten Boraten, Silicaten, Oxalaten und Alkalien, nicht aber mit Ammoniak; auch mit Blutlaugensalz entsteht eine Fällung. Durch Zink wird aus der Lösung alles Kupfer gefällt. — Das *Nitrat*, $(C_5H_{10}N_5)_2Cu.2HNO_3$, aus dem Sulfat und Baryumnitrat erhalten, bildet dunkelrosenrothe, in Wasser leicht lösliche Krusten. — Die Lösung des Sulfats giebt mit Aetznatron das *Allylbiguanidkupfer*, $(C_5H_{10}N_5)_2Cu$, welches aus der Lösung beim Stehen über Schwefelsäure in rosenrothen Nadeln krystalli-

---

[1]) Monatsh. Chem. 8, 379. — [2]) Vgl. JB. f. 1880, 417 und f. 1883, 488.

sirt. Die Löslichkeit in Wasser ist bei 18° 0,346:100; bei 100° 0,604:100. Allylbiguanidkupfer fällt Metallhydroxyde aus den Lösungen der Chloride: $MgCl_2, ZnCl_2, CuCl_2, Fe_2Cl_6$. Die Lösung desselben absorbirt Kohlensäure und es entsteht das Carbonat in blaurothen feinen Nädelchen. Ueber 130° zersetzt sich Allylbiguanidkupfer unter Bildung von Allylamin. Allylbiguanidkupfersulfat liefert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das *neutrale Allylbiguanidsulfat*, $[(C_5H_{11}N_5)_2H_2SO_4]_2 . H_2O$, in wasserhellen schiefen Prismen; es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich; es verliert das Krystallwasser bei 100°. Mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, entsteht aus ihm das *saure Sulfat*, $[(C_5H_{11}N_5)_2H_2SO_4]_2 . H_2O$, welches nur schwer in hellen Blättern krystallisirt, welches sehr leicht löslich in Wasser und hygroskopisch ist. — Aus dem Sulfat und Chlorbaryum wurde das *neutrale Chlorhydrat*, $(C_5H_{11}N_5) . HCl$, erhalten; es bildet leicht lösliche Prismen; es giebt mit Platinchlorid keine Fällung; mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge erwärmt, liefert es Allylcarbylamin. Mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt, wird es in das *saure Chlorhydrat*, $(C_5H_{11}N_5) . 2HCl$, verwandelt, welches an der Luft zerfliefst und aus Alkohol in kleinen Prismen krystallisirt. — Aus dem Allylbiguanidkupfer entsteht durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, oder aus dem Allylbiguanidsulfat mit Barytwasser das *Allylbiguanid*, welches in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und an der Luft sehr zerfliefslich ist; es absorbirt Kohlensäure, verdrängt Ammoniak aus seinen Salzen und fällt Metallhydroxyde.

Urethane, Harnstoffe, Sulfo- (Thio-) Harnstoffe.

D. Vitali[1]) empfahl zur Erkennung von *Urethan* dessen Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, welche beim Erwärmen unter Bildung von Kohlensäure, Aethylen und Ammoniak

[1]) Chem. Centr. 1887, 1408 (Ausz.).

einwirkt. Auch das Verhalten beim Kochen mit Kalilauge kann weiter zur Erkennung des Urethans dienen.

E. Mulder[1]) hat eine ausgedehnte Untersuchung über Urethan und Derivate mitgetheilt. — *Urethan* giebt in alkoholischer Lösung mit Aetzkali bei gewöhnlicher Temperatur Kaliumisocyanat; Kaliumcarbamat entsteht nicht als Zwischenproduct. — In ätherischer Lösung wirkt Kalium auf Urethan gleichfalls unter Bildung von Isocyanat; Natrium dagegen giebt eine *Natriumverbindung des Carbaminsäure-Aethyläthers*, $NaHNCOOC_2H_5$, welche in Aether unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist und in der Lösung zerfällt zu Natriumisocyanat und Alkohol. — Es wird als wahrscheinlich angenommen, dafs Aetzkali und Urethan intermediär eine analoge, unbeständige Kaliumverbindung liefern; in wässeriger Lösung scheint sich dieselbe in Kaliumäthylcarbonat und Ammoniak zu zersetzen. — In diesem Verhalten sieht Mulder eine Stütze für die Auffassung der *Isocyansäure* als $CO=NH$. — Ammoniumcarbamat giebt mit alkoholischer Kalilauge, mit alkoholischem Ammoniak oder Kaliumalkoholat einen gelatinös-voluminösen Körper, wahrscheinlich *Kaliumcarbamat*; er geht leicht in Kaliumdicarbonat, HOCOOK, über. — *Urethan* (2 Mol.) giebt in alkoholischer Lösung mit *Quecksilberchlorid* (1 Mol.) und Aetzkali (2 Mol.) einen gelatinösen Niederschlag: $HgNCOOC_2H_5$. — Mulder empfiehlt die Reaction auf Urethan mit Quecksilberchlorid oder Silbernitrat in alkoholischer Lösung vorzunehmen. — Nach Ihm entsteht ferner der *Chlorimidokohlensäureäther*[2]) durch directe Addition von Aethylhypochlorit an normales Aethylcyanat. Mit Mulder's Beobachtungen über das Verhalten von Bromcyan zu Alkohol steht die Annahme Sandmeyer's[2]), betreffend die Bildung des Chlorhydrats des Imidokohlensäureäthers nach der Gleichung $2C_2H_5OH + CNCl = (C_2H_5O)_2C(NH).HCl$, nicht in Uebereinstimmung.

Nach M. Spica[3]) ist *Chlorkohlensäure-Isopropyläther* eine stechend riechende Flüssigkeit, vom Siedepunkt 94 bis 96°, und

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 6, 169. — [2]) Sandmeyer, JB. f. 1886 1167. — [3]) Gazz. chim. ital. 17, 169; Ann. chim. farm. [4] 5, 366.

dem spec. Gewicht d^0_4 = 1,144. — Mit *α-Naphtylamin* setzt sich der Aether in alkoholischer Lösung um in *Isopropyl-α-naphtylurethan*, $CO(OC_3H_7)NHC_{10}H_7$, welches aus Alkohol in centrisch gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 78 bis 79° krystallisirt; es schmeckt scharf und ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich. — Auf gleiche Weise entsteht mit β-Naphtylamin das *Isopropyl-β-naphtylurethan*, $CO(OC_3H_7)NHC_{10}H_7$, welches lange, zu Sternen vereinigte Nadeln bildet, gleiche Löslichkeit mit der vorerwähnten isomeren Verbindung zeigt und bei 70° schmilzt.

A. Scala[1]) berichtet über *Propylxanthogensäure*. Man erhält deren *Kalium*salz durch Mischen einer propylalkoholischen Kalilauge mit Schwefelkohlenstoff; es ist sehr leicht löslich in Wasser, wenig nur in Alkohol und Aether. Mit Kupfersalzen giebt es eine pomeranzengelbe, mit Silbernitrat eine canariengelbe, unbeständige, mit Bleisalzen eine weifse, bald gelb werdende, mit Zinnsalzen eine gelblichweifse, mit Quecksilbersalzen eine grauweifse Fällung. Die freie *Propylxanthogensäure*, $CS(SH)OC_3H_7$, ist ein unbeständiges, in Wasser unlösliches, gelbliches Oel. Die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit alkoholischer Jodlösung das *Disulfid*, $(-S-CS-OC_3H_7)_2$: ein gelbes Oel von scharfem, harzartigem Geruch, welches nicht unzersetzt destillirt; mit alkoholischem Ammoniak liefert es eine krystallinische Verbindung, vermuthlich Propylxanthogensäureamid. — *Propylxanthogensäure-Methyläther*, $CS(SCH_3)OC_3H_7$, durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Kaliumsalz der Säure dargestellt, ist ein strohgelbes Oel von ekelhaftem Lauchgeruch; es destillirt unzersetzt bei 202,1 bis 203,6° (748,93 mm). Die Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer ergab 5,35, nach Hofmann-Brühl 5,26 (berechnet 5,19). — Der auf analoge Weise gewonnene *Propylxanthogensäure-Aethyläther*, $CS(SC_2H_5)OC_3H_7$, hat ähnliche Eigenschaften wie der Methylester; er destillirt bei 215,6 bis 217,6° (748,93 mm). Die Dampfdichtebestimmung nach Hofmann-Brühl ergab 5,69 (berechnet 5,67).

[1]) Gazz. chim. ital. 17, 78.

Nach A. Smolka[1]) reagiren *Brom* (8 g) und *Harnstoff* (3 g) in der Kälte unter Stickstoffabspaltung; das durch Erwärmen vom überschüssigen Brom befreite Reactionsproduct besteht aus *Cyanursäure* und Bromammonium, welche nach folgender Gleichung entstehen, $6\,CON_2H_4 + Br_9 = 2\,C_3N_3H_3O_3 + 3\,NH_4Br + N_3 + 6\,HBr$. Die Cyanursäure kann auf diese Weise leicht dargestellt werden. Beim Erhitzen im Rohr auf 120° ist der Reactionsverlauf derselbe.

E. Bamberger[2]) berichtete über neue Synthesen des *Guanylharnstoffs*[3]). — Beim Erhitzen eines innigen Gemenges von *Guanidincarbonat* (1 Thl.) mit *Urethan* (2 Thln.) auf 160° beginnt Gasentwickelung, und es destillirt Aethylalkohol neben Ammoniumcarbonat; man erhitzt nunmehr bei 145 bis 150°, bis kein Alkohol mehr übergeht, löst die Schmelze in Wasser und fällt aus der Lösung mit Kupfersulfat und Natronlauge den *Kupferguanylharnstoff*, $(C_2N_4H_5O)_2Cu$; dieser bildet, aus kochendem Wasser krystallisirt, rosarothe Nädelchen, welche in kaltem Wasser ganz unlöslich sind. — In wässeriger Lösung scheint sich Kaliumcyanat mit dem Guanidinsalz umzusetzen zu Guanylharnstoff, welcher jedoch nicht isolirt werden konnte. Beim Erhitzen von Kaliumcyanat und salzsaurem Guanidin findet bei etwa 180° eine Reaction unter Gasentwickelung statt; löst man sodann die Schmelze in Wasser, so kann man in demselben *Guanylharnstoff* mit Hülfe der Kupferverbindung nachweisen. — Zum Nachweise des *Guanidins* empfiehlt Bamberger dessen Ueberführung in Guanylharnstoff vermittelst Harnstoff[4]) oder Urethan. Das *Nitrat des Guanylharnstoffs*, $C_2N_4H_6O \cdot HNO_3$, fällt in weifsen Nadeln bei Zusatz von Salpeter zur concentrirten Lösung seiner Salze aus. Das *Goldsalz* bildet schwer lösliche, goldgelbe Nadeln. — Das *Guanidincyanurat*, $(CNOH)_3CN_3H_5$, bildet mehrere Centimeter lange, seideglänzende Nadeln; seine Entstehung kann zum Nachweis der Base dienen.

E. Fischer[5]) untersuchte die Einwirkung von *Dibrombrenztraubensäure*[6]) *auf Harnstoff*, bei welcher Er die Möglichkeit der

[1]) Monatsh. Chem. 8, 64. — [2]) Ber. 1887, 68. — [3]) JB. f. 1875, 518. — [4]) Baumann, JB. f. 1874, 787. — [5]) Ann. Chem. 239, 185. — [6]) JB. f. 1881, 877.

Entstehung von Harnsäure annahm. Jene Säure giebt beim Erhitzen mit Harnstoff, im Gegensatz zu Brenztraubensäure und Tribrombrenztraubensäure [1]), kein gut charakterisirtes Product; dagegen entsteht bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Harnstoff und Dibrombrenztraubensäure *Dibrompyvureïd*, $C_4H_2O_2Br_2N_2$ = [=C(CHBr$_2$)–CO–NH–CO–N=] oder [–C(CBr$_2$)–CO–NH–CO–NH–]; zu dessen Darstellung erhitzt man Harnstoff (50 g), Dibrombrenztraubensäure (50 g) und Schwefelsäure (300 g) auf dem Wasserbade. Während des Erhitzens scheidet sich die neue Verbindung zum gröfsten Theil aus, der Rest wird durch Fällen mit Wasser gewonnen. Dieselbe ist in Alkohol, Wasser und Säuren sehr schwer löslich, aus heifsem Eisessig scheidet sie sich in körnigen Krystallen ab; sie zersetzt sich über 280^0 und färbt sich dabei dunkelbraun. Von Alkalien wird sie leicht und unverändert gelöst. Mit concentrirtem Ammoniak giebt Dibrompyvureïd ein schwer lösliches, krystallinisches *Ammoniumsalz*, welches beim Stehen in Dibrompyvuramid übergeht. Das *Guanidinsalz* löst sich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt in feinen Nadeln. — Beim Erwärmen des *Dibrompyvureïds* mit der 20fachen Menge Bromwasser geht jenes langsam in *Tribrompyvurin*, $C_4H_3Br_3N_2O_3$ = CBr$_3$CO–CONHCONH$_2$, über, welches in feinen, glänzenden Blättchen krystallisirt; dieses entsteht auch beim Auflösen des Dibrompyvureïds in Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4) und nachfolgendem Fällen mit Wasser. Es schmilzt bei 247^0 unter Gasentwickelung, in heifsem Alkohol ist es leicht, in Aether schwer löslich. In kochendem Wasser löst es sich unter Zersetzung; ebenso auch in Alkalien oder Ammoniak, wobei Bromoform und oxalursaures Ammoniak entstehen. Das Ammoniaksalz des Dibrompyvureïds geht beim Stehen mit Ammoniaklösung allmählich in Lösung und beim Verdunsten derselben erhält man neben oxalsaurem Ammoniak das in Alkohol lösliche *Dibrompyvuramid*, $C_4H_5Br_2N_3O_2$ = CBr$_2$=C(NH$_2$)–CO–NH–CO–NH$_2$ (?); dieses schmilzt bei 170 bis 180^0 unter Gasentwickelung, es ist in warmem Wasser leicht löslich, zersetzt sich indessen dabei. Aus

[1]) Grimaux, JB. f. 1874, 353.

Alkohol krystallisirt es in Nadeln. Beim Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak im Rohr auf 100° entstehen aus ihm complicirtere Producte; eines dunkelgefärbt und in Wasser unlöslich, das andere löslich in warmem Wasser und sich als gelbe, amorphe Masse ausscheidend, welche die Murexidreaction giebt. — Gegen Alkalien ist Dibrompyvuramid unbeständig; erwärmt man dasselbe (5 g) mit Barythydrat (20 g), in Wasser (50 g) gelöst, so entsteht ein violetter, krystallinischer Niederschlag, welcher Tatronsäure, Mesoxalsäure und *Amidouracil*[1]) (3 bis 4 Proc.) enthält. Das letztere wird isolirt, indem die Barytsalze in Salzsäure gelöst und der Baryt mit Schwefelsäure gefällt wird. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen einen gelbrothen Körper, der die Murexidprobe giebt. Das Filtrat läfst auf Zusatz von Ammoniak das Amidouracil ausfallen, welches durch Kochen mit Thierkohle in wässeriger Lösung gereinigt wurde.

A. P. N. Franchimont[2]) hat das Verhalten verschiedener *Ureïde* gegen wasserfreie Salpetersäure (acide nitrique réel), untersucht[3]). *Hydantoïnsäure*, *Acetylharnstoff* und *Bromacetylharnstoff* werden bei gewöhnlicher Temperatur durch Salpetersäure in der Weise zerlegt, dafs aus je einem Molekül der Verbindung 1 Mol. Kohlensäure und 2 Mol. Stickoxydul entstehen. *Oxalursäure* wird gespalten in Stickoxydul, Wasser und Kohlensäure sowie wahrscheinlich Oxaminsäure, welche selbst danach langsam in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Stickoxydul zersetzt wird. Aus *Biuret* (1 Mol.) entstehen Kohlensäure (2 Mol.), Stickoxydul (2 Mol.) und Ammoniak (1 Mol.). — Ganz anders verhalten sich Ureïde mit geschlossener Atomkette. — *Hydantoïn* liefert ein Nitroderivat, ebenso *Lactylharnstoff*, während *Acetonylharnstoff* gar nicht von Salpetersäure angegriffen wird. — *Parabansäure*, *Dimethylparabansäure*, *Dimethylbarbitursäure* und *Alloxan* werden nicht verändert durch Salpetersäure; *Malonylharnstoff* und *Methylmalonylharnstoff* (Isosuccinylharnstoff) liefern ein Nitroderivat, ersterer die bekannte *Dilitursäure*. — Im *Allan-*

---

[1]) JB. f. 1885, 657. — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 6, 213. — [3]) Vgl. JB. f. 1885, 1316; f. 1886, 1289 (Salpetersäure gegen Fettsäuren).

toïn wird nur der in der offenen Kette vorhandene Harnstoffrest zerstört. — Um die Bedingungen zu finden, welche in den „ringförmigen“ Atomcomplexen noch von Einfluſs auf die Stabilität gegen Salpetersäure sind, wurden die folgenden Verbindungen geprüft. *Aethylencarbamid*; dieses giebt ein Dinitroderivat. — *Aethylendicarbamid* (1 Mol.) wird durch Salpetersäure zerlegt, es entstehen 2 Mol. Kohlensäure und 2 Mol. Stickoxydul. — *Acetylenharnstoff* liefert ein Dinitroderivat. — *Methyluracil*, welches eine ungesättigte Atomkette enthält, liefert ein Nitroderivat [1]). — Ureïde mit geschlossener Atomkette, zwei oder drei Kohlenstoffatome enthaltend, sind also beständig gegen Salpetersäure, mögen jene Kohlenstoffatome mit Sauerstoff oder Wasserstoff verbunden oder ungesättigt sein. — *Aethylidenharnstoff* scheint ein unbeständiges Nitroderivat zu liefern, welches in Harnstoff und einen Nitrokohlenwasserstoff zerfällt. — *Harnsäure* wird unter Gasentwickelung von Salpetersäure angegriffen. — *Caffeïn* und *Theobromin* werden nur langsam, *Xanthin* dagegen wird sofort durch Salpetersäure zerstört.

Nach L. Gattermann und G. Schmidt [2]) entsteht, wenn Phosgen über trockenes Aethylaminchlorhydrat bei einer Temperatur von 250 bis 270° geleitet wird, in fast theoretischer Ausbeute *Aethylharnstoffchlorid*, $CO(NHC_2H_5)Cl$, als farblose, stechend riechende, nicht unzersetzt bei 94° destillirende Flüssigkeit; eine Dampfdichtebestimmung zeigte, daſs Dissociation dabei stattfindet und zwar zu Isocyansäureäther und Salzsäure. Mit Wasser giebt das Harnstoffchlorid neben Kohlensäure Aethylaminchlorhydrat; mit Anilin setzt es sich zu Aethylphenylharnstoff um; durch Destillation über ungelöschten Kalk entsteht aus ihm glatt Isocyansäureäther. — Aethylharnstoffchlorid ist auch die durch Einwirkung von Salzsäure auf Aethylisocyanat und bei Destillation von salzsaurem Diäthylharnstoff erhaltene Verbindung [3]) — *Aethylharnstoffchlorid* (5 g), *Toluol* (20 g) und Aluminiumchlorid (10 g) wurden auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung erwärmt, sodann in Wasser gegossen.

[1]) Behrend, JB. f. 1885, 654. — [2]) Ber. 1887, 118. — [3]) Habich und Limpricht, JB. f. 1858, 239.

Das abgeschiedene Product erwies sich als *p-Toluyläthylamid*, $C_6H_4(CH_3)CO\text{-}NHC_2H_5$, welches aus Wasser in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 96° krystallisirt. Durch Kochen mit Salzsäure wurde aus demselben p-Toluylsäure erhalten. — Auf gleiche Weise entsteht aus Aethylharnstoffchlorid und *Benzol* eine bei 67° schmelzende, bei 258 bis 260° destillirende Verbindung, das *Aethylbenzamid*, $C_6H_5CONHC_2H_5$, welches aus Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirt. — *Methylharnstoffchlorid* wird wie die Aethylverbindung gewonnen; beim Ueberleiten von Phosgen über *Methylaminchlorhydrat* destillirt bei 140° eine im Kühler erstarrende Flüssigkeit, das Methylharnstoffchlorid, welches bei 90° schmilzt und bei 93 bis 94° destillirt, unter gleichzeitiger Dissociation; über Kalk destillirt, entsteht aus ihm Isocyansäuremethyläther vom Siedepunkt 37,5°. — Methylharnstoffchlorid und *Toluol* mit Aluminiumchlorid geben, wie oben, *p-Toluylmethylamid*, $C_6H_4(CH_3)CONHCH_3$, welches aus Wasser in Tafeln mit dem Schmelzpunkt 143° krystallisirt.

E. Lellmann und O. Bonhöffer[1]) haben das *Diphenylharnstoffchlorid*[2]) zu Synthesen verwendet. Chloraluminium in die erwärmte *Benzol*lösung jenes Diphenylharnstoffchlorids eingegetragen, verursacht Abspaltung von Salzsäure; beim Erkalten wird die Reactionsmasse fest. Die letztere wurde nach Zusatz von Salzsäure und Entfernung des überschüssigen Benzols abgepresst, aus Alkohol krystallisirt und derart *Benzoyldiphenylamin* erhalten. Ebenso erhält man aus *Toluol* und Diphenylharnstoffchlorid *Diphenyl-p-toluylamid*, welches aus Alkohol in weingelben Prismen vom Schmelzpunkt 153° krystallisirt; es löst sich schwer in Aether, leicht in Chloroform, Benzol und Eisessig, fast nicht in Petroleumäther. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure erhält man aus ihm p-Toluylsäure. — Das auf analoge Weise aus *o-Xylol* erhaltene *Xyloyldiphenylamid*, $C_6H_3[CON(C_6H_5)_2]_{[1]}CH_{3[3]}CH_{3[4]}$, vom Schmelzpunkt 134 bis 136° bildet kleine weingelbe Prismen, welche leicht löslich sind in heifsem Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer in Aether und Petroleumäther; verseift liefert es p-Xylyl-

---

[1]) Ber. 1887, 2118. — [2]) Michler, JB. f. 1876, 754.

säure vom Schmelzpunkt 164 bis 166°. — Aus *m-Xylol* entsteht ebenso *isomeres Xyloyldiphenylamid*, $C_6H_3[CON(C_6H_5)_2]_{[1]}CH_{3[2]}CH_{3[4]}$, welches weingelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 141 bis 142° bildet. Es löst sich leicht in heifsem Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Aether oder Petroleumäther. Nach Leppla krystallisirt es monosymmetrisch: $a:b:c = 0{,}9095:1:?$; $\beta = 83^0\,2'$. Beobachtete Formen: (001), (110), (100); Winkel: (100):(001) = 83° 2'; (110):1$\bar{1}$0) = 84° 9'; (100):(001) = 84° 40'. — Mit Salzsäure erhitzt, liefert es die *Xylylsäure* vom Schmelzpunkt 126°. — *p-Xylol* reagirt nicht mit Diphenylharnstoffchlorid. — Beim achtstündigen Erhitzen des Diphenylharnstoffchlorids (1 Mol.), mit Nitroaminen (2 Mol.), im Rohr auf 120 bis 125° entstehen Nitroharnstoffe. *Diphenyl-m-nitro-p-tolylharnstoff*, $CH_3C_6H_3(NO_2)NH-CO-N(C_6H_5)_2$, aus m-Nitro-p-Toluidin, bildet gelbe, bei 138 bis 139,5° schmelzende Nädelchen, leicht löslich in Chloroform, Benzol und in heifsem Eisessig; es wurde aus Alkohol und Petroleumäther umkrystallisirt. *Diphenyl-m-nitrophenylharnstoff*, $NO_2C_6H_4NH-CO-N(C_6H_5)_2$, aus m-Nitranilin, krystallisirt in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 154 bis 155° aus Chloroform und Petroleumäther; es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Aether und Petroleumäther. — Aus p-Nitranilin entsteht neben *Diphenyl-p-nitrophenylharnstoff* in ziemlicher Menge ein grüner Farbstoff; jener bildet Tafeln vom Schmelzpunkt 175 bis 176°, welche ziemlich leicht löslich sind in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, fast unlöslich dagegen in Aether und Petroleumäther. — *Diphenylcarbaminsäure-Phenyläther*, $(C_6H_5)_2NCOOC_6H_5$, entsteht beim Kochen der alkoholischen Lösung von *Diphenylharnstoffchlorid* (1 Mol.) und Phenolkalium (1 Mol.); die Verbindung krystallisirt aus Petroleumäther in gelb gefärbten Säulen, die sich in Chloroform, in heifsem Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol leicht lösen und bei 103 bis 104° schmelzen. — Auf analoge Weise entsteht aus o-Nitrophenolkalium *Diphenylcarbaminsäure-o-Mononitrophenyläther*, $(C_6H_5)_2NCOOC_6H_4NO_2$, welcher in gelben Nadeln krystallisirt vom Schmelzpunkt 114°; diese gehen beim Stehen der Lösung über in farblose, diamantglänzende

Krystalle, welche bei 112° schmelzen. Die Verbindung färbt sich am Licht violett und wird im Dunkeln wieder farblos; sie ist leicht zu lösen in Chloroform und Benzol, heifsem Alkohol und Eisessig, schwer dagegen in Aether und Petroleumäther. Durch concentrirte Salzsäure wird sie bei 100° nicht zersetzt. Nach Leppla krystallisirt sie monosymmetrisch: $a:b:c = 1,8221:1:1,6667$; $\beta = 82^{\circ}2'$; beobachtete Formen: (210), $(\bar{1}11)$, (100), (101), $(\bar{1}0\bar{1})$, (001), (012), (111); Winkel: $(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) = 105^{\circ}22'$; $(10\bar{1}):(100) = 51^{\circ}55'$; $(101):(100) = 43^{\circ}14'$; $(100):(001) = 82^{\circ}3'$; $(111):(1\bar{1}1) = 97^{\circ}45'$; $(012):(0\bar{1}2) = 79^{\circ}10'$; $(210):(2\bar{1}0) = 84^{\circ}17'$; $(210):(11\bar{1}) = 35^{\circ}24'$; $(210):(111) = 30^{\circ}44'$. — Durch Reduction des Diphenyl-m-nitro-p-tolylharnstoffs mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht *Diphenyl-m-amido-p-tolylharnstoff*, $N(C_6H_5)_2CO-NH_{[1]}C_6H_3(NH_2)_{[3]}CH_{3[4]}$, welcher aus Alkohol in feinen, wenig gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 135 bis 137° krystallisirt. Bei höherer Temperatur spaltet der Harnstoff Diphenylamin ab, der Rückstand erweist sich als *Toluylenharnstoff*, welcher nach Mönkeberg[1]) auch durch Erhitzen von *m-Amido-p-tolylmethan*, $NH_2(C_6H_3)(CH_3, NHCOOC_2H_5)$, entsteht; der *Toluylenharnstoff* schmilzt bei 299 bis 301°, er ist wahrscheinlich identisch mit Sandmeyer's *Oxymethenyltoluylendiamin*[2]). Er entsteht auch, wenn bei der Reduction des Nitroharnstoffs (siehe oben) zu lange erhitzt wird. — Die Reduction des *Diphenylcarbaminsäure-o-Mononitrophenyläthers* mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol ergiebt weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 189 bis 191°, in welchen *Diphenylcarbaminsäure-o-Monoamidophenyläther*, $(C_6H_5)_2N-COOC_6H_4NH_2$, vorliegt. Derselbe löst sich leicht in heifsem Alkohol, Eisessig und Benzol, kaum in Aether. Erhitzt man den Ester acht bis zehn Stunden auf 190°, so entsteht Diphenylamin und *Anhydro-o-amidophenylkohlensäure*[3]), $C_6H_4{=}(NH-CO-O-)$.

A. Pinner und J. Lifschütz[4]) untersuchten die Einwirkung von *Harnstoff auf die Chloralcyanhydrine*[5]). In der Kälte reagirt

---

[1]) Dissertation, Göttingen 1884. — [2]) JB. f. 1886, 794. — [3]) Bender, JB. f. 1886, 1222 ff.; Chetmicki, dieser JB.: Phenole; Groenvick, JB. f. 1876, 747; Kalkhoff, JB. f. 1883, 910; Sandmeyer, JB. f. 1886, 794. — [4]) Ber. 1887, 2345. — [5]) Vergl. Pinner und Klein, JB. f. 1878, 617 f.

Harnstoff nicht mit Chloralcyanhydrin, über freiem Feuer erhitzt, tritt weitgehende Zersetzung ein. Erwärmt man gleiche Theile (je 20 g) der Verbindungen langsam auf 90°, bis ein Brei von Nadeln entstanden ist und die stattfindende Cyanwasserstoffentwickelung nachgelassen hat, steigert dann die Temperatur auf 110°, bis nur noch wenig Gasbläschen aufsteigen (die ganze Operation dauert etwa drei Stunden), und behandelt die erkaltete Masse auf dem Wasserbade mit der fünffachen Menge Wasser unter Zusatz eines Tropfens Natronlauge, so bleibt *Trichloräthylidendiureïd*, $CCl_3CH{=}(NHCONH_2)_2$, zurück. Dieses bildet weifse Nädelchen, welche in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind und sich bei hoher Temperatur zersetzen. — Aus der wässerigen Lösung der Reactionsmasse wurde *Biuret* und *Cyanursäure* isolirt. — *Butyrylchloralcyanhydrin* [1]) und Harnstoff wurden zu gleichen Theilen (je 30 bis 40 g) auf 100 bis 105° erhitzt, bis die Schmelze unter Blausäureentwickelung durch die Ausscheidung von Krystallen undurchsichtig geworden war, und dann die Temperatur langsam auf 120° gesteigert, bis Alles nach drei bis vier Stunden erstarrt war. Die Schmelze hinterliefs, mit der zehnfachen Menge Wasser gekocht, eine durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Waschen mit Ammoniak zu reinigende Verbindung, deren Zusammensetzung für die Verbindung $C_6H_8Cl_3N_3O_2$, ein *Butyrchloralbiuret*, $CH_3CHClCCl_2CH{=}(-NH-CO-)_2{=}NH$, stimmt; sie krystallisirt in kleinen, wie es scheint, quadratischen Prismen und zersetzt sich bei hoher Temperatur, den Geruch nach Acetamid verbreitend; sie löst sich schwer in Alkohol, Eisessig, nicht in Aether, Ligroïn und besitzt schwach saure Eigenschaften. — Der oben erhaltene wässerige Auszug enthält die Hauptmenge der Reactionsproducte; nach Abscheidung von etwas Harz wurde sie auf die Hälfte eingedampft und gab nach einigem Stehen eine Krystallisation von rhombischen Täfelchen, bei 224 bis 225° unter Zersetzung schmelzend; durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurden sie gereinigt und wird aus der alkoholischen Mutterlauge eine in flachen Prismen krystallisirende Verbindung

[1]) Vergl. Pinner und Klein, JB. f. 1878, 617 f.

erhalten, welche bei 194° unter Gasentwickelung schmilzt, bei dieser Temperatur wieder erstarrt, bei 209° zum zweiten Male unter Gasentwickelung schmilzt und, nun völlig erstarrend, dieselbe Zusammensetzung besitzt und identische Zersetzungsprodukte liefert, wie die bei 224° schmelzende Verbindung; in dieser wurde *Monochlorcrotonylharnstoff* [1]), $CH_3CH=CCl-CO-NH-CO-NH_2$, erkannt. — Aus der wässerigen Mutterlauge dieses Harnstoffs erhält man eine in Alkohol sehr leicht lösliche Substanz in glänzenden Prismen. — Steigert man die Reactionstemperatur nicht auf 120° (siehe oben), sondern erhitzt mehrere Stunden lang auf 100 bis 105°, so entsteht als Hauptproduct auch Monochlorcrotonylharnstoff, statt des Biurets indessen ein dickes Oel, welches mit Ammoniak übergossen grofse Krystallblätter vom Schmelzpunkt 115° liefert. — Biuret und Cyanursäure entstehen aus Harnstoff und Butyrchloralcyanhydrin ebenfalls in kleinen Mengen. — Beim Schmelzen zerfällt der Monochlorcrotonylharnstoff in Salzsäure und *Aethylidenpyrazolon*, $C_5H_6N_2O_2 = (C_2H_4)=C_3N_2O_2H_2$, welches letztere in heifsem Wasser leicht löslich ist und in hellgrauen Nadeln krystallisirt. — Die früher [2]) als *Dichlorvinylharnstoff* beschriebene Verbindung ist identisch mit einer aus Dichloraldehyd und Harnstoff erhaltenen, und daher als *Dichloräthylidenharnstoff*, $CHCl_2CH(-NH-,-NH-)CO$, aufzufassen.

Dieselben [3]) haben die Einwirkung von *Harnstoff* auf andere *Cyanhydrine* studirt; nach Ihnen treten dieselben gemäfs der Gleichung $RC(OH)CN + NH_2CONH_2 = RC(NH-CO-NH_2)CN + H_2O$, zusammen zu Nitrilharnstoffen, welche beim Kochen mit Säuren nicht in die erwarteten Carbonsäuren, $RC(NHCO-NH_2)COOH$, sondern in wasserärmere Verbindungen, $RC(NH-CO-NH)CO$, übergehen; diese werden als *Metapyrazolone* [4]) bezeichnet, sie gehen leicht über in isomere Körper, wahrscheinlich durch Umlagerung der Atomgruppen $-CO-NH-$ in $-C(OH)=N-$, welche *Metapyrazole* genannt werden. Erwärmt man gleiche Moleküle *Harnstoff* und

---

[1]) JB. f. 1878, 618. — [2]) JB. f. 1884, 1030. — [3]) Ber. 1887, 2351. — [4]) Die entstehenden Verbindungen sind ihrer Constitution nach alkylsubstituirte *Hydantoïne* (*W. R.*).

Zimmtaldehydcyanhydrin[1]) langsam auf 96°, so bilden sich in der geschmolzenen Menge unter Blausäureentwickelung Krystallblätter, und nach mehreren Stunden ist die ganze Masse erstarrt. Durch Krystallisiren aus Alkohol wird der entstandene *Phenylcrotonnitrilharnstoff*, $C_6H_5CH=CH-CH(CN)NH-CO-NH_2$, rein gewonnen (40 Proc. vom angewandten Cyanhydrin). Der Nitrilharnstoff krystallisirt in zu Warzen vereinigten Nadeln, er ist in kaltem Alkohol schwer löslich, in anderen versuchten Lösungsmitteln unlöslich, mit kochendem Wasser zersetzt er sich langsam; er schmilzt unter Zersetzung bei 160°. — Durch Einwirkung von Alkalien wird er in verschiedene saure Verbindungen übergeführt. Trägt man den Nitrilharnstoff in die 60- bis 80fache Menge verdünnter Salzsäure ein und kocht, bis eine Probe nur Krystalle ausscheidet, filtrirt dann heifs, so krystallisirt *Styrylmetapyrazolon*, $C_6H_5CH=CH-CH(-NH-CO-NH)-CO$, aus. Dasselbe bildet glänzende Blättchen, es ist schwer löslich in heifsem Wasser. In concentrirten Alkalien ist es löslich, durch Säuren wird es aus jenen nicht wieder gefällt. Es schmilzt bei 171 bis 172° und geht dabei in eine isomere, bei 194 bis 195° schmelzende *Verbindung* $C_{11}H_{10}N_2O_2$, über. Diese wird durch Krystallisiren aus kochendem Wasser in kleinen, matten Nadeln erhalten; sie löst sich leicht in Alkalien und wird durch Säuren wieder gefällt. — Erhitzt man das Metapyrazolon mit schwach alkalisch gemachtem Wasser etwa eine Minute lang zum Kochen und fällt nach dem Erkalten, so erhält man eine *Verbindung* $C_{11}H_{10}N_2O_2$, vom Schmelzpunkt 198°, in flachen Nadeln, welche vielleicht identisch ist mit der vorerwähnten, obwohl sie sich leichter als diese in heifsem Wasser zu lösen scheint. — In saurer Lösung bleibt Metapyrazolon auf Zusatz von Natriumnitrit unverändert, alkalisch reagirendes Nitrit bewirkt die Umwandlung in die isomere Verbindung; mit Amylnitrit verharzt es. — *Benzaldehydcyanhydrin* (1 Mol.) und *Harnstoff* (1 Mol.) wurden auf 100° erwärmt, bis ein Krystallbrei entstanden war, dann wurde mit Aether extrahirt sowie der zurückbleibende *Phenylacetonitrilharnstoff*, $C_6H_5-CH(CN)-NH$

[1]) JB. f. 1884, 935.

$-CO-NH_2$, aus Alkohol umkrystallisirt, in zu Warzen vereinigten Prismen erhalten; er schmilzt, schon bei 170° erweichend, unter Zersetzung bei 178°. Mit Alkalien liefert er saure Verbindungen, mit verdünnter Salzsäure (10- bis 15 facher Menge) gekocht, giebt er beim Erkalten der Lösung das in anscheinend quadratischen Blättern krystallisirende *Phenylmetapyrazol*, $C_9H_8N_2O_2$; dieses ist leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser, schmilzt bei 181 bis 182°, ist in Alkalien gleichfalls leicht löslich und wird durch Säuren wieder gefällt. Die Umwandlung in eine isomere Verbindung gelingt nicht, die Pyrazolonverbindung scheint sich schon in saurer Lösung in das Pyrazol umgelagert zu haben. — Durch drei- bis vierstündiges Erhitzen gleicher Moleküle *Valeraldehydcyanhydrin* und Harnstoff auf 110 bis 120° erhält man einen mit Oel durchtränkten Krystallbrei und es entwickelt sich während der Reaction Blausäure. Das von den aus Harnstoff bestehenden Krystallen getrennte Oel wurde in Aether aufgenommen, nach dem Verjagen desselben das letztere mit verdünnter Salzsäure gekocht und die klar gewordene Lösung filtrirt, welche dann das *Isobutylmetapyrazol*, $C_7H_{12}N_2O_2 = [-NH-C(OH)=N-CO-CH(C_4H_9)-]$, auskrystallisiren läfst. Dieses ist in Alkohol und in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich; es krystallisirt in kleinen Nadeln, bei 209 bis 210° schmelzend; in Alkalien ist es leicht und unverändert löslich. — Uebergiefst man das ölige Reactionsproduct mit $1^1/_2$ Thln. concentrirter Salzsäure, so entsteht das Chlorhydrat des *Imidoïsocapronitrils*, welches in Alkohol schwerer löslich als das noch beigemengte Metapyrazol und daher durch Krystallisiren aus wenig Alkohol zu reinigen ist; es bildet seideglänzende Nadeln, erweicht bei 100°, schmilzt bei 158 bis 159°, zersetzt sich aber auch schon bei 50 bis 60°. — *Acetaldehydcyanhydrin* zersetzt sich, wenn es mit Harnstoff im offenen Gefäfs erhitzt wird; im geschlossenen Rohr entsteht ein flüssiges, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches Oel, welches mit Salzsäure gekocht, in ein eben solches Oel übergeht.

Nach A. Pinner[1]) reagirt *Phenylhydrazin* oder dessen

[1]) Ber. 1887, 2358.

Chlorhydrat mit *Harnstoff*, je nach dem Mengenverhältnifs, unter Bildung von *Phenylsemicarbazid* [1]), $C_6H_5NH-NH-CO-NH_2$, oder der Verbindung $C_6H_5N-(NH-CO-NH)-CO$, indem das Phenylsemicarbazid und ein zweites Molekül Harnstoff unter Abspaltung von zwei Molekülen Ammoniak zusammentreten. — Die Derivate des entstehenden Atomringes [–NH–NH–CO–NH–CO–], oder [=N–NH–C(OH)=N–C(OH)=], werden *Urazole* genannt. — Erhitzt man Phenylhydrazinchlorhydrat (1 Mol.) mit Harnstoff (2 Mol.) vier Stunden auf 150 bis 160°, so entsteht, während sich Ammoniak entwickelt, eine gelbliche Schmelze; durch Krystallisiren von Alkohol erhält man aus derselben das *Phenylsemicarbazid.* — Erhitzt man dagegen 1 Mol. Phenylhydrazinchlorhydrat mit 4 Mol. Harnstoff unter den gleichen Bedingungen, so erhält man durch Krystallisiren aus Wasser *Phenylurazol*, $C_8H_7N_3O_2$, in glänzenden Blättchen; es entstehen 70 bis 80 Proc. des angewandten Chlorhydrats; man erhält es auch durch Erhitzen des Phenylsemicarbazids mit Harnstoff. Es ist in heifsem Alkohol und Wasser leicht, in kaltem Alkohol oder Wasser und Aether schwer löslich und schmilzt bei 262 bis 263°. In Alkalien löst sich das Urazol unverändert und auch beim Kochen mit Säuren und Alkalien ist es beständig; es wirkt nicht reducirend weder auf Silber- noch alkalische Kupferlösung.

Sidney Skinner und S. Ruhemann [2]) untersuchten die Einwirkung von *Phenylhydrazin* auf Glieder der Harnstoffreihe. — Durch Erhitzen von äquivalenten Mengen *Biuret* und *Phenylhydrazin* bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung entsteht *Phenylurazol* [3]): $C_2H_5N_3O_2 + C_6H_5N_2H_3 = C_8H_7N_3O_2 + 2NH_3$. — Auf gleiche Weise erhält man durch Erhitzen von *Urethan* (1 Mol.) und *Phenylhydrazin* (2 Mol.) *Diphenylcarbazid*, $CO(NHNHC_6H_5)_2$; dieses ist in Aether nicht, schwer in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol; es zeigt den Schmelzpunkt 151°; Ammoniak färbt es tief roth. — Dasselbe Diphenylcarbazid bildet sich auch aus Harnstoff und Phenylhydrazin, wenn das letztere im Ueberschufs

---

[1]) JB. f. 1876, 783. — [2]) Ber. 1887, 3372. — [3]) Vgl. Pinner, dieser JB. S. 685.

genommen wird. Je nachdem mehr oder weniger Phenylhydrazin angewandt wird, entsteht Diphenyl- oder Phenylsemicarbazid [1]); jenes wird aus diesem durch Erhitzen mit Phenylhydrazin, und umgekehrt Phenylsemicarbazid aus Diphenylcarbazid durch Erhitzen mit Harnstoff erhalten. — *Phenylsemithiocarbazid*, $CS(NH_2)NH{-}NHC_6H_5$, wird durch Erhitzen von Monophenylthioharnstoff (1 Mol.) mit Phenylhydrazin (1 Mol.) gewonnen; es ist unlöslich in Aether, schwer löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol und bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 190°. Bei der Reaction treten Stickstoff, Anilin, Benzol und Ammoniak auf, deren Entstehung in folgenden Gleichungen ihre Erklärung findet. $CS(NH_2)NHC_6H_5 + C_6H_5N_2H_3 = CS(NHC_6H_5)NH{-}NHC_6H_5 + NH_3$; $CS(NHC_6H_5)NH{-}NHC_6H_5 + C_6H_5N_2H_3 = CS(NH_2)NHNHC_6H_5 + N_2 + 2\,C_6H_6$; $CS(NH_2)NHC_6H_5 + N_2H_3C_6H_5 = CS(NH_2)NHNHC_6H_5 + C_6H_5NH_2$. — Entsprechend der zweiten Gleichung entsteht nach einem directen Versuch aus *Diphenylsemithiocarbazid* (durch Vereinigung von Phenylsenföl mit Phenylhydrazin gewonnen) und Phenylhydrazin das obige *Phenylsemithiocarbazid*.

G. Mc Gowan [2]) hat im Anschlufs an frühere Untersuchungen [3]) folgende Derivate des *Schwefelharnstoffs* dargestellt. Durch allmähliches Zufügen von Brom zu einer kalt gehaltenen wässerigen Lösung von Schwefelharnstoff und nach einigem Stehen der Flüssigkeit erhält man schöne grofse, bei gewöhnlicher Temperatur beständige Krystalle des *Dischwefelharnstoffdibromids*, $(CSN_2H_4)_2.Br_2$ [4]), welches aus 90 procentigem Alkohol in länglichen Platten krystallisirt. — Setzt man Brom so lange zu der Lösung des Schwefelharnstoffs, als es absorbirt wird, und dampft ein, nachdem mit Kalihydrat neutralisirt ist, so erhält man Harnstoff; Mc Gowan vermuthet eine Umsetzung nach der Gleichung: $CSN_2H_4 + 4\,Br_2 + 4\,H_2O = CNNH_2 + 8\,HBr = H_2SO_4$, und weiterhin Umwandlung des Cyanamids in Harnstoff; der Gleichung entsprechen auf 7,11 g Schwefelharnstoff 60 g Brom, und 64 g

---

[1]) JB. f. 1876, 733. — [2]) J. pr. Chem. [2] 36, 216; Chem. Soc. J. 51, 378, 666. — [3]) JB. f. 1886, 556. — [4]) Claus, JB. f. 1875, 719 (Bromsulfoharnstoff).

desselben wurden verbraucht. — *Dischwefelharnstoffdichlorid* [1]) wird durch Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung reducirt zu Schwefelharnstoff. — *Jodcyan* und *Schwefelharnstoff* setzen sich in Gegenwart von absolutem Aether um unter Ausscheidung von Jod; beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Quecksilber entsteht die *Verbindung* $CSN_2H_4 . HgJ_2$. — *Dischwefelharnstoffdichlorid* giebt mit Cyansilber, Cyankalium oder Cyansilbercyankalium Blausäure, Schwefelwasserstoff und Rhodanammonium. — Vermischt man concentrirte Lösungen von *Dischwefelharnstoffdichlorid* und *trichlormethylsulfinsaures Ammon*, so scheiden sich bald feine Nadeln von *Dischwefelharnstoff-ditrichlormethylsulfonyl*, $(CSN_2H_4)_2 . (CCl_3SO_2)_2$, aus; dieselben sind in Alkohol weit leichter löslich als in Wasser und schmelzen bei 124 bis 125°; verdünnte Salpetersäure wirkt auf das Sulfonyl unter Bildung des *Dinitrats* $(CSN_2H_4)_2(NO_3)_2$; Kalilauge scheidet Schwefel ab und Brom verwandelt es in *Trichlormethylsulfonbromid*, CCl_3SO_2Br. Gleiche Moleküle von *Schwefelharnstoff* und *trichlormethylsulfinsaurem Ammon* vereinigen sich in absolutem Alkohol nach Zusatz von concentrirter Salzsäure zu *trichlormethylsulfinsaurem Schwefelharnstoff*, $CSN_2H_4 . CCl_3SOOH$, welcher aus Wasser in flachen Prismen krystallisirt. Bei der Schmelztemperatur 139° findet Zersetzung und Abscheidung von Schwefel statt. In heifsem Wasser zersetzt es sich. In Alkohol und Aether ist es löslich. Brom wirkt auf dasselbe unter Bildung von Trichlormethylsulfonbromid. *Trichlormethylsulfinsaurer Harnstoff* entsteht bei Ausschlufs von Wasser in alkoholisch salzsaurer Lösung von Harnstoff (1 Mol.) und trichlormethylsulfinsaurem Ammon (1 Mol); er ist in Wasser sehr leicht löslich und zersetzlich; Aether nimmt die Verbindung weniger auf als Alkohol, in Benzol ist sie unlöslich; sie krystallisirt aus Aether in dünnen Prismen und schmilzt bei 90 bis 100°. Bei der Einwirkung von *Trichlormethylsulfonchlorid* (1 Mol.) auf Schwefelharnstoff (2 Mol.) entsteht neben dem Dischwefelharnstoffchlorid eine zweite Verbindung; diese wird rein erhalten, indem man die Mutterlauge der ersteren über

[1]) JB. f. 1875, 719 (Chlorsulfoharnstoff).

Schwefelsäure verdunstet, den Rückstand mit Schwefelkohlenstoff vom Schwefel befreit und dann aus Alkohol krystallisirt. Dieselbe bildet feinste, seideglänzende Nädelchen, ist in Wasser wenig, in Aether nicht löslich; sie scheint die Zusammensetzung $CSN_2H_3CCl_3SO_2$, eines *Trichlormethylsulfonyl-Schwefelharnstoffs*, zu besitzen und nach der Gleichung $2CCl_3SO_2Cl + 4CSN_2H_4 = (CSN_2H_4)_2.Cl_2 + CSN_2H_3{-}CCl_3SO_2 + CSN_2H_4.CCl_3SOOH$, zu entstehen. Mit Salpetersäure giebt sie nicht das oben erwähnte Dinitrat, mit Kalilauge keine Schwefelabscheidung; mit Brom entsteht daraus Trichlormethylsulfonbromid.

O. Billeter[1]) untersuchte die Einwirkung von *Thiocarbonylchlorid* auf *secundäre Amine.* — Schüttelt man die wässerige Lösung der Base (1 Mol.) mit Thiocarbonylchlorid (1 Mol.) in Chloroformlösung, neutralisirt allmählich die freiwerdende Säure und destillirt das Chloroform. ab, so bleibt das betreffende *Thiocarbaminchlorid* zurück und kann durch Krystallisation aus Ligroïn gereinigt werden. An feuchter Luft zersetzen sich die Thiocarbaminchloride unter Entwickelung von Chlorwasserstoff; in Chloroform, Aether und Benzol sind sie leicht löslich. In alkoholischer Lösung verändern sie sich leicht beim Erwärmen, indem *Thiocarbaminoxyde* entstehen: $2CSCl(NR_2) + 2C_2H_5OH = 2C_2H_5Cl + (CS{-}NR_2)_2O + H_2O$; aufserdem findet eine weiter gehende Zersetzung statt. Durch Salzsäure werden die Chloride gespalten in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und die Base. — Aus *Aethylanilin* und Thiocarbonylchlorid wurde derart erhalten *Aethylphenylthiocarbaminchlorid*, $CSClN(C_2H_5)C_6H_5$; dicke gelbe Prismen oder weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 56,5 bis 57°. *Aethylphenylthiocarbaminoxyd*, $[CSN(C_2H_5)C_6H_5]_2O$, krystallisirt aus kochendem Alkohol in citronengelben Prismen vom Schmelzpunkt 143 bis 143,5°; 100 Thle. Alkohol lösen bei 15° 0,7 Thle.; in Aether und Ligroïn ist es wenig löslich. — Aus Methylanilin wurde erhalten *Methylphenylthiocarbaminchlorid*, $CSClN(CH_3)C_6H_5$, in gelblichen Krystallen vom Schmelzpunkt 34,5 bis 35°. *Methylphenylthiocarbaminoxyd*, $[CSN(CH_3)C_6H_5]_2O$, bildet schwefelgelbe Krystalle,

---

[1]) Ber. 1887, 1629.

welche bei 116,5° schmelzen. — Die Chloride setzen sich mit den secundären Basen beim Erwärmen auf dem Wasserbade um, wobei substituirte *Thioharnstoffe* entstehen, welche in Alkalien ganz unlöslich sind. — *Diäthyldiphenylthiocarbamid*, $CS[N(C_2H_5)C_6H_5]_2$, bildet Tafeln, Nadeln oder Prismen, je nachdem Ligroïn, heifser Alkohol oder kalter Alkohol das Lösungsmittel ist; es schmilzt bei 75,5°. — *Dimethyldiphenylthiocarbamid*, $CS[N(CH_3)C_6H_5]_2$, erscheint aus Ligroïn in Prismen, aus Alkohol in schönen monoklinen Krystallen, vom Schmelzpunkt 72,5°. *Methyläthyldiphenylthiocarbamid*, $CS[N(CH_3)C_6H_5][N(C_2H_5)C_6H_5]$, krystallisirt aus Ligroïn oder Alkohol; es zeigt den Schmelzpunkt 49,5°.

R. Andreasch[1]) hat die Untersuchung über *Thiohydantoïne*[2]) fortgesetzt. — *α-Dimethylthiohydantoïn*, $[-(CH_3N)C-N(CH_3)-CO-CH_2-S-]$, entsteht beim Erwärmen von Dimethylthioharnstoff und Monochloressigsäure in wässeriger Lösung; es wird derselben nach Zusatz von Ammoniak durch Aether entzogen und bildet, durch Krystallisation aus Wasser gereinigt, dünne Prismen, welche zu Büscheln zusammentreten; es ist in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff leicht löslich; Schmelzpunkt 71°; es verdampft unzersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur, es riecht nach Nikotin und Schwefelverbindungen. Beim Kochen mit Kalilauge liefert es Thioglycolsäure. Mit Salpetrigsäure giebt es ein *Nitrosoderivat*, $C_5H_7N_3SO_2$, in gelblichen Schüppchen vom Schmelzpunkt 220°. — *α-Monobromisobuttersäure* vereinigt sich in wässeriger Lösung nicht mit *Thioharnstoff*, wohl aber bei directem vorsichtigem Zusammenschmelzen; die Schmelze wurde in Wasser gelöst und durch Ammoniak *Imidocarbaminthioïsobuttersäureanhydrid*, $[-(NH)C-NH-CO-C(CH_3)_2-S-]$, gefällt. Dieses krystallisirt aus heifsem Wasser in Körnern, spiefs- oder tafelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 242°; in kaltem Wasser ist es schwer löslich; durch kochende Lauge und Eisenchlorid wird es zersetzt in Cyanamid und *Thioïsobuttersäure*. Durch Salzsäure und Baryumchlorat wurde das Anhydrid oxydirt und neben Harnstoff *α-Sulfoïsobuttersäure* erhalten, deren *Baryumsalz*, $C_4H_6BaSO_5$

[1]) Monatsh. Chem. 8, 407. — [2]) JB. f. 1885, 651.

$.4H_2O$, haarfeine, verfilzte, leicht lösliche Nadeln bildet; das Krystallwasser entweicht daraus bei 250°; 1 Thl. des Salzes ist bei 16° in 17,8 Thln. Wasser löslich; in Alkohol ist es unlöslich. — Dieselbe *α-Sulfoïsobuttersäure* entsteht auch beim Erwärmen von *Isobuttersäure* mit Chlorsulfonsäure auf dem Wasserbad; das *Natriumsalz*, $(C_4H_6Na_2SO_5)_2.H_2O$, bildet in Wasser sehr leicht lösliche, blumenkohlartige Warzen. — Durch Einwirkung von Ammoniumsulfit auf *α-Monobromisobuttersäure* entsteht eine Säure, deren *Baryumsalz*, $C_4H_6BaSO_5.2H_2O$, in breiten Nadeln krystallisirt. — Durch Eingiefsen einer warmen, wässerigen Lösung von *Thiohydantoïn* (1 Mol.) in eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat (2 Mol.) erhält man *Diargentthiohydantoïn*, $[-(NH)C-NH-CO-CAg_2-S-]$, als pulverigen, weifsen Niederschlag, welcher schwer in Salpetersäure löslich ist und sich am Licht grau färbt; dasselbe giebt mit Schwefelwasserstoff Thiohydantoïn zurück. — Obige Silberverbindung setzt sich mit Jodmethyl leicht um, wodurch man *β-Dimethylthiohydantoïn*, $C_3H_2(CH_3)_2N_2SO$, erhält; dieses ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich, es schmilzt bei 114°; es liefert mit Salzsäure und Baryumchlorat oxydirt, Harnstoff; die erwartete Sulfosäure war jedoch nicht zu isoliren. Beim Kochen mit Barythydrat entsteht Cyanamid, welches in Form von Cyanamidsilber als Spaltungsproduct gewonnen wurde; das schwefelhaltige zweite Spaltungsproduct liefs sich nicht isoliren. — Die *Constitution* des *β-Dimethylthiohydantoïns* ist unaufgeklärt, auch die des *Imidocarbaminthioisobuttersäureanhydrids* und der *Sulfoïsobuttersäure* ist vielleicht eine andere als die oben angenommene, da Umlagerungen nicht ausgeschlossen sind. — *α-Monobrombuttersäure* vereinigt sich mit Thioharnstoff in wässeriger Lösung zu dem *Imidocarbaminthiobuttersäureanhydrid*, $[-(NH)C-NH-CO-CH(C_2H_5)-S-]$, welches in heifsem Wasser leicht löslich ist und in dicken Nadeln krystallisirt; es schmilzt bei 200°. — Beim Stehen von *Thiohydantoïn* mit *Benzaldehyd*, Natronlauge, etwas Wasser und Alkohol scheidet sich *Imidocarbaminthiozimmtsäure* oder *Amidinthiozimmtsäure*, $(NH)C(NH_2)-S-C(COOH)=CHC_6H_5$, krystallinisch aus, welche durch Krystallisation aus Alkohol, durch Lösen in Natron-

lauge und Fällen mit Essigsäure in Form weifser Nädelchen erhalten wird, die in Wasser unlöslich sind. Sie wird beim Kochen mit Natronlauge in die Componenten gespalten. — Mit Chloral, Acetaldehyd und Brenztraubensäure giebt Thiohydantoïn wenig charakteristische Condensationsproducte; mit Phenylhydrazin liefert es eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung. — Das *Thiohydantoïnsulfat*, $(C_3H_4N_2SO)_2.H_2SO_4$, erhält man durch Kochen der schwachen Base mit 80 procentigem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure; es bildet glänzende, in kaltem Alkohol schwer lösliche Tafeln. Das *Nitrat*, $C_3H_4N_2SO.HNO_3$, zeigt glänzende flache Prismen; das *Oxalat*, $C_3H_4N_2SO.C_2H_2O.H_2O$, verwachsene kurze Säulen oder Prismen; das *Pikrat*, $C_3H_4N_2SO.C_6H_2(NO_2)_3OH$, gekrümmte Nädelchen oder flache, gelbe Nadeln. — *Thiohydantoïn* wird am besten dargestellt, indem man 50 g Thioharnstoff in 500 ccm Wasser löst, der Lösung 62 g Chloressigsäure in 50 ccm Wasser zugiebt und sie auf 80 bis 90° erwärmt, bis die Reaction auf Thioharnstoff verschwunden ist. Die erkaltete Lösung wird mit der berechneten Menge Soda versetzt, so dafs dieselbe nie alkalisch wird; die Hauptmenge des Thiohydantoïns krystallisirt nach einigen Stunden und die concentrirte Mutterlauge liefert neutralisirt noch eine geringe Menge derselben.

Harnsäure und Abkömmlinge.

R. Behrend[1]) berichtete über Versuche, welche von dem Gedanken geleitet waren, durch Wasserabspaltung aus einem noch darzustellenden hydroxylirten Hydroxyxanthin, $\overline{NH-CO-NH-C(OH)=C(NH-CO-NH_2)-CO}$, zur *Harnsäure* $\overline{NH-CO-NH-CO=C(NH-CO-NH)-CO}$, zu gelangen. — *Mononitromethyluracil*, $C_5H_5N_3O_4$, wird dargestellt durch allmähliches Eintragen von Methyluracil[2]) (4 g) in ein Gemisch von

---

[1]) Ann. Chem. 240, 1. — [2]) JB. f. 1885, 654.

15 ccm rauchender Salpetersäure und 15 ccm Schwefelsäure bei 30 bis 40°; die Lösung gieſst man in Wasser und krystallisirt das ausgeschiedene Nitromethyluracil aus heiſsem Wasser. Es bildet theils prismatische Krystalle, theils centimetergroſse, sägeförmig gezackte Tafeln, welche in heiſsem Alkohol wenig, in Alkalien mit gelber Farbe löslich sind. *Mononitrouracilcarbonsäure* [1]) wird gewonnen, indem man 4 g Methyluracil in die oben angegebene Säuremischung ziemlich rasch einträgt, auf 80° erwärmt und die Lösung mit 100 ccm Wasser sowie 15 g festem Kali versetzt; es scheidet sich alsdann nitrouracilcarbons. Kali (50 bis 60 Proc. der berechneten Menge) in glänzenden Blättchen beim Erkalten ab. Aus der Mutterlauge erhält man noch geringe Mengen eines anderen Kalisalzes. — Durch Erhitzen auf 170° wird nitrouracilcarbonsaures Kali in Nitrouracilkalium verwandelt. — Löst man *Nitrouracil* [2]) in verdünnter Salzsäure, setzt die doppelte Menge des zur Reduction nothwendigen Zinks hinzu, neutralisirt, nachdem Isobarbitursäure auskrystallisirt ist, mit Natriumcarbonat, giebt dann Kaliumcyanat im Ueberschuſs zu und fällt schlieſslich mit Salzsäure, so erhält man 50 Proc. vom Nitrouracil an *Hydroxyxanthin* [3]). Der Wassergehalt desselben wechselt zwischen 6,9 und 1,8 Procent. — Hydroxyxanthin giebt mit Kaliumpermanganat oxydirt, keine einladenden Producte. Brom wirkt im offenen Gefäſs nicht auf jenes ein, im Rohr bei 100° wird ein Theil desselben zerstört, wobei Alloxan nachgewiesen werden konnte. Darauf wurde versucht, Nitrouracil in eine Brom- oder Hydroxyverbindung überzuführen, um von dieser ausgehend zu einem Oxyhydroxyxanthin zu gelangen, indessen auch ohne Erfolg. — Das *Kaliumsalz* des *Nitrouracils*, $C_4H_2N_3O_4K . H_2O$, dargestellt durch Neutralisiren des letzteren mit Kaliumdicarbonat, bildet gelb gefärbte Nädelchen oder prismatische Kryställchen, die in kaltem Wasser unlöslich sind; es enthält stets $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Proc. Kalium mehr als obiger Formel entspricht. — Das *Ammoniumsalz* ist schwer löslich und bildet prismatische Krystalle. — Aus dem Kalisalz wurden dargestellt das *Calciumsalz*, $(C_4H_2N_3O_4)_2Ca$

[1]) Köhler, JB. f. 1886, 566. — [2]) JB. f. 1885, 656. — [3]) JB. f. 1885, 657.

$.6H_2O$, welches tafelförmige Krystalle bildet; das sechste Molekül Wasser desselben entweicht erst bei 140°; das Salz ist hygroskopisch. Das *Barymsalz*, $(C_4H_2N_3O_4)_2Ba.5H_2O$, bildet lange, seideglänzende Nadeln. Das *Zinksalz*, $[(C_4H_2N_3O_4)_2Zn]_2.7H_2O$, bildet glänzende Nadeln und Blättchen. Das *Kupfersalz*, $(C_4H_2N_3O_4)_2Cu.7H_2O$, fällt zuerst flockig aus und wird beim Kochen krystallinisch, ebenso das *Silbersalz*. — Durch Salpeterschwefelsäure wird Nitrouracil nicht verändert; Bleisuperoxyd wirkt sehr langsam darauf ein, Kaliumpermanganat zerstört dasselbe vollkommen. Brom allein wirkt nicht ein; bei Gegenwart von Wasser reagirt *Brom* (10 g), dagegen auf fein gepulvertes *Nitrouracil* (6 g); man kühlt mit Eis, läfst 24 Stunden stehen und filtrirt den Niederschlag, welcher, mit Wasser und Alkohol gewaschen, das *Monobromnitrooxyuracil*, $C_4H_4N_3O_5Br$, vorstellt; es bildet weifse Prismen mit schiefer Endfläche. Es kann nicht umkrystallisirt werden, in kaltem Alkohol und Wasser ist es schwer löslich. Dem Nitrobromoxyuracil kommt die Constitution [-NH-CO-NH-CO-CBr(NO_2)-CHOH-] zu; beim Kochen mit Wasser giebt dasselbe ein Oel vom Geruch des Brompikrins und eine schwer lösliche Verbindung, in welcher *Nitrouracil-Harnstoff*, $C_5H_7N_5O_5$, erkannt wurde. Dieser entsteht auch, wenn Nitrouracil in heifsem Wasser gelöst, und Harnstoff hinzugesetzt wird; er ist in Wasser sehr schwer löslich und zwar mit saurer Reaction. Durch verdünnte Salzsäure wird er nicht zersetzt, dagegen verdrängen Alkalien, selbst kohlensaure, den Harnstoff. Auch bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure zerfällt die salzartige Verbindung, es entsteht *Monoamidouracil* [1]) und Harnstoff. — Nitromethyluracil vereinigt sich nicht mit Harnstoff, wahrscheinlich bedingt die im Nitrouracil enthaltene Methingruppe dessen sauren Charakter. — *Mononitrouracil* vereinigt sich auch mit *Guanidin* zu einer Verbindung $C_5H_8N_6O_4.H_2O$, welche in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt; diese wird durch verdünnte Salzsäure zerlegt. — Das oben als Brompikrin bezeichnete Oel scheint ein Gemenge von Di- und Tribromnitro-

---

[1]) JB. f. 1885, 657.

methan gewesen zu sein; es wurde zu Methylamin reducirt. — *Monoamidouracilcarbonsäure*, $C_5H_5N_3O_4$, entsteht, wenn das Kaliumsalz der Nitrouracilcarbonsäure (l. c.) in Wasser gelöst, mit alkalischer Zinnchlorürlösung und nach dem Filtriren mit Salzsäure versetzt wird. — Mit Kaliumcyanat setzt sich Amidouracilcarbonsäure beim Erwärmen der wässerigen Lösung nicht um, auch in alkoholischer Lösung nicht bei 180 bis 200°; selbst beim Erhitzen mit Harnstoff bleibt sie unverändert. — *Monoamidouracilcarbons. Kalium* besitzt die Zusammensetzung $C_5H_4N_3O_4K.H_2O$. — Die Reduction des *Methylhydroxyxanthins*, welche vielleicht ein inneres Anhydrid liefern konnte, ergab keine greifbaren Producte. — *Brommethyluracil* liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure in geringer Menge *Monobromuracilcarbonsäure*, $C_5H_3N_2BrO_4 . 2H_2O$, welche ihr Krystallwasser bei 150° verliert. Bei höherer Temperatur tritt weitgehende Zersetzung ein; sie krystallisirt aus heifsem Wasser in sägeartig gezackten Blättchen.

J. Horbaczewski[1]) berichtete über eine neue Synthese der *Harnsäure*. — Wenn *Trichlormilchsäureamid* (1 Mol.) mit *Harnstoff* (2 Mol.) geschmolzen wird, findet eine zu weit gehende Reaction mit theilweiser Verkohlung statt. Wird jenes Amid mit der zehnfachen Menge Harnstoff in kleinen Mengen (0,1 bis 0,2 g) vorsichtig erhitzt, bis keine Gasentwickelung weiter statt hat und die Masse wieder fest wird, so enthält dieselbe Harnsäure, welche durch die Murexidprobe nachgewiesen und durch ein umständliches Verfahren isolirt werden kann. Die Ausbeute an Harnsäure entspricht 15 Proc. der Theorie; neben derselben entstehen Cyanursäure, Kohlensäure, Ammoniak und andere Producte. Die Umsetzung erfolgt wesentlich nach der Gleichung $C_3Cl_3H_4O_2N + 2CON_2H_4 = C_5H_4N_4O_3 + H_2O + NH_4Cl + 2HCl$. Die neue Synthese ist eine Stütze für die von Medicus[2]) zuerst gegebene Constitution der Harnsäure. — Beim Schmelzen von Tribromacrylsäure mit Harnstoff schien auch Harnsäure zu entstehen.

Derselbe[3]) machte eine weitere Mittheilung über Constitution und Entstehung von *Harnsäure* im Thierkörper. — Ebenso wie

[1]) Monatsh. Chem. 8, 201. — [2]) Vgl. JB. f. 1875, 726 f. — [3]) Monatsh. Chem. 8, 584.

aus Trichlormilchsäureamid entsteht auch aus *Trichlormilchsäure* Harnsäure, indessen in geringerer Menge; Pinner, der ebenfalls früher [1]) die Reaction ausführte, hatte keine Harnsäure erhalten. — *Monochloressigsäure* mit *Harnstoff* erhitzt, ergiebt ebenfalls Harnsäure. — *Methylhydantoïn* liefert beim Erhitzen mit Harnstoff *Methylharnsäure*; diese entsteht auch aus *Methylhydantoïn* und *Biuret*, aus *Methylhydantoïn* und *Allophansäureester*. Ob beim Ueberleiten von gasförmiger Cyansäure über geschmolzenes Hydantoïn oder Methylhydantoïn Harnsäure, resp. Methylharnsäure entsteht, konnte noch nicht mit Sicherheit entschieden werden. Die Thatsache, dafs einerseits Methylhydantoïn beim Erhitzen von Harnstoff und Sarkosin, sowie dafs ferner Biuret ebenfalls beim Erhitzen von Harnstoff entsteht, und dafs andererseits jene Verbindungen zusammen erhitzt Harnsäure liefern, berechtigt dazu, jene Verbindungen als Zwischenproducte bei der Bildung der Methylharnsäure aus Sarkosin und Harnstoff anzusehen und es wird dadurch jene erste Harnsäuresynthese verständlich. — Zur Beurtheilung der Frage nach der Entstehung der Harnsäure im Thierkörper tragen obige Beobachtungen bei, denn eine Beobachtung von Minkowski, nach welcher bei Gänsen nach der Leberexstirpation Vermehrung der Milchsäure und Ammoniakausscheidung parallel der Verminderung der Harnsäureausscheidung im Harn geht, läfst den Schlufs zu, dafs jene Säure aus *Milchsäure* und Ammoniak entstehe. Da nach Einnahme von Glycerin beim Menschen die Harnsäureausscheidung gröfser wird, ist es möglich, dafs auch Glycerin bei deren Entstehungsweise betheiligt ist. Im Organismus der Vögel wird nach v. Knierim *Glycocoll* in Harnsäure verwandelt. Horbaczewski beobachtete auch beim Menschen eine geringe Harnsäurevermehrung im Harn nach Einnahme von Glycocoll. Da die Bildung von Hydantoïn aus Glycocoll, nach Analogie der Entstehung von Uramidosäuren im Thierleibe, und die Harnsäurebildung aus Hydantoïn möglich ist, darf man jene Harnsäurevermehrung mit der Anwesenheit von Glycocoll in ursächlichen Zusammenhang bringen.

---

[1]) JB. f. 1884, 1029.

Ch. Blarez und G. Denigès[1]) haben die Löslichkeit der *Harnsäure* in Wasser durch Titration der gelösten Mengen mit Kaliumpermanganat bestimmt und fanden die Löslichkeitscurve durch die Gleichung $x = 2 + 0{,}15\,A + 0{,}0020\,A^2 + 0{,}000025\,A^3$ genau wiedergegeben.

G. Pellizzari[2]) berichtete über oxydirende Wirkungen des *Alloxans*. — In wässerig-alkoholischer Lösung wirkt es schon in der Kälte auf *Phenylhydrazin* unter Bildung von Benzol und Stickstoff, auf *Hydroazobenzol* unter Bildung von Azobenzol, während es selbst in *Alloxantin* übergeht; $2\,C_4H_2N_2O_4 + C_6H_5NHNH_2 = C_8H_4N_4O_7 + C_6H_6 + N_2 + H_2O$. — Aus der concentrirten wässerig-alkoholischen Lösung von *Alloxan* und *Diphenylhydrazin* scheidet sich eine salzartige Verbindung in kugeligen Krystallaggregaten ab, welche durch Kalilauge oder Barytwasser sofort in die Base und Alloxansäure zerlegt wird; eine Oxydation des Diphenylhydrazins durch Alloxan wurde nicht beobachtet. — *Indigweifs* wird durch Alloxan zu *Indigblau* oxydirt unter gleichzeitiger Bildung von Alloxantin. — *Hydrochinon* wird nicht durch Alloxan oxydirt. — Die oxydirende Wirkung des Alloxans auf Amidosäuren beobachtete schon Strecker[3]). — Bei der Einwirkung von *Hydroxylamin* auf Alloxan entsteht nur *Violursäure*[4]), Alloxantin wurde nicht beobachtet; kocht man *Alloxantin* in wässeriger Lösung mit salzsaurem *Hydroxylamin*, so entsteht gleichfalls *Violursäure* (*Alloxanoxim*), welche durch Ueberführung vermittelst Schwefelwasserstoff und Zinnchlorür in Uramil identificirt wurde. — Die Violursäure krystallisirt nach Negri trimetrisch: $a : b : c = 0{,}83526 : 1 : 1{,}89888$ (Rammelsberg fand: $a : b : c = 0{,}8258 : 1 : 1{,}949$); Winkel: $(111):(1\bar{1}1) = 74^0\,48'$ (R. $74^0\,30'$); $(111):(\bar{1}11) = 93^0\,18'$ (R. $94^0\,15'$); $(111):(11\bar{1}) = 37^0\,16'$; Axenebene (010); spitze Bissetrix: a, $2\,H_a = 78^0\,20'$.

Nach G. Pellizzari[5]) vereinigt sich *Alloxan* in wässeriger Lösung mit *aromatischen Aminen* zu Verbindungen, aus welchen sich die Base nicht leicht wieder abscheiden läfst. — *α-Naphtyl-*

---

[1]) Compt. rend. **104**, 1847. — [2]) Gazz. chim. ital. 17, 254. — [3]) JB. f. 1862, 533. — [4]) JB. f. 1883, 489. — [5]) Gazz. chim. ital. 17, 254, 409; Chem. Centr. 1887, 1288, 1396.

aminalloxan, $C_{14}H_{11}N_3O_4$, ist in Wasser nicht, in Aether, Benzol und Chloroform schwer löslich; es krystallisirt aus Alkohol in weifsen, dünnen Nadeln. In Säuren und Ammoniak ist es nicht löslich, in Alkalien löst es sich unter Ammoniakentwickelung und Bildung einer *Säure* $C_{14}H_{10}N_2O$, welche aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln krystallisirt; sie ist in Aether, Benzol, Chloroform nicht, in Alkohol und Essigsäure dagegen löslich. Beim Kochen mit Alkalien wird sie zerlegt, es entsteht Kohlensäure und Ammoniak. — Mit β-Naphtylamin entsteht keine analoge Verbindung. — *Anilalloxan*, $C_{10}H_9N_3O_3$, wird aus Alkohol in Nadeln vom Zersetzungspunkt 248° erhalten; es ist in heifsem Wasser leicht löslich; es bildet Salze mit Säuren und Basen wie eine Amidosäure. Das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_9N_3O_4 . HCl$, zeigt lange, weifse Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_8AgN_3O_4$, fällt als weifses Pulver aus. Concentrirte Alkalien zerlegen das Anilalloxan unter Entstehung einer *Säure* $C_9H_8N_2O_3$, welche aus Essigäther in weifsen Nädelchen krystallisirt; sie ist in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leicht löslich; sie zersetzt sich bei 180°. Beim Kochen mit Alkalien entsteht aus ihr Kohlensäure und Ammoniak. Das *Silbersalz*, $C_9H_7N_2AgO_3$, derselben krystallisirt aus heifsem Wasser in centrisch gruppirten Nädelchen. — *Anilalloxan* giebt trocken destillirt p-Toluidin. — *o-Toluidinalloxan* bildet weifse Nädelchen, welche keinen Schmelzpunkt besitzen; es ist zugleich Base und Säure, unter Einwirkung von Alkalien liefert es eine Säure. — *p-Toluidin* giebt keine analoge Verbindung. — *Pseudocumidinalloxan* ist ein krystallinisches Pulver; es giebt mit Alkalien eine Säure. — *Monomethylanilalloxan*, $C_{11}H_{11}N_3O_4$, krystallisirt aus Wasser in Blättchen, die sich beim Kochen der Lösungen zersetzen; es functionirt als Säure und Base; das *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{11}N_3O_4 . HCl$, bildet weifse Prismen; mit Alkalien giebt es in der Kälte eine nicht krystallisirende Säure. — *Diphenylaminalloxan*, welches sich als krystallinisches Pulver aus Alkohol abscheidet, ist eine schwache Base, die durch Kalilauge in eine Säure verwandelt wird. — *Dimethylanilalloxan*, $C_{12}H_{13}N_3O_4 . H_2O$, bildet glänzende, weifse Krystalle; es ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, ist beständiger als

Anil- und Methylanilalloxan und giebt mit Säuren gut krystallisirende Salze. Das *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{13}N_3O_4.HCl$, krystallisirt in Form langer, weifser Nadeln. Das Nitrat, Oxalat und Dioxalat sind in Wasser leicht löslich. Eine in Wasser schwer lösliche *Silberverbindung*, $C_{12}H_{12}AgN_3O_4$, wurde aus demselben dargestellt. — In kalter, verdünnter Kalilauge löst sich Dimethylanilalloxan, indem Ammoniak und Kohlensäure austritt, und auf Zusatz von Essigsäure fällt eine saure *Verbindung* $C_{10}H_{12}N_2O_3$, welche aus Alkohol in Nädelchen vom Zersetzungspunkt 281° krystallisirt. Diese spaltet beim Kochen mit Barythydrat Ammoniak ab. — Destillirt man das Dimethylanilalloxan für sich, so entsteht ein *Dimethyltoluidin* (?). — *Diäthylanilalloxan* gleicht der Methylverbindung in allen Eigenschaften. — Dem *Anilalloxan* wird die Constitution [–CO–NH–CO–C(OH, $C_6H_4NH_2$)–CO–NH–], zugeschrieben. — Die Verbindungen des Alloxans mit *Chinolin*, *Pyridin*, *Piperidin*, *Strychnin* und *Brucin* sind einfache Salze; mit m-Amidobenzoësäure, Nitranilin, Amidoazobenzol und Diamidoazobenzol reagirt Alloxan nicht.

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

C. Winssinger [1]) berichtete über einige Derivate des Propans. — Derselbe bestätigt die Existenz eines bei 87° destillirenden *Hydrats des normalen Propylalkohols*, $C_3H_8O.H_2O$. — *Normales Propylmercaptan* siedet bei 67 bis 68°; *normales Propylsulfid* bei 141,5 bis 142,5° (772 mm); die von Cahours [2]) als Propylsulfid beschriebene Verbindung war ein Gemenge jener Körper, und die Entstehung des Sulfids ist bedingt durch eine Zersetzung der alkoholischen Merkaptanlösung beim Kochen. — Auch *Heptylmercaptan* zersetzt sich in heifser, alkoholischer Lösung, indem Schwefelwasserstoff entweicht; der reine Körper destillirt dagegen unzersetzt bei 174 bis 175°. — Durch Oxydation

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 13, 261; Bull. soc. chim. [2] 48, 108. — [2]) JB. f. 1873, 516.

des *Propylmercaptans* mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1,3) entsteht unter sehr heftiger Reaction *Propylsulfosäure*; als Zwischenproduct wurde ein Oel, wahrscheinlich der Propyläther einer *Propylthiosulfosäure*, $C_3H_7SO_2SC_3H_7$, beobachtet. — Normales *Propylsulfoxyd*, $(C_3H_7)_2SO$, entstand leicht durch Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2) auf Propylsulfid; die überschüssige Salpetersäure wurde verdampft, der rückständige Syrup mit Baryum- und Calciumcarbonat neutralisirt und mit Alkohol aufgenommen; aus diesem krystallisirte eine Verbindung $4[2(C_3H_7)_2SO.Ca(NO_3)_2].Ca(NO_3)_2$, in radialfaserigen Aggregaten. Der Rückstand der alkoholischen Lösung wurde mit Kaliumcarbonat versetzt und das aus dem concentrirten Filtrat als Oel abgeschiedene Sulfoxyd abgetrennt; über Schwefelsäure getrocknet giebt es schöne, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 14,5 bis 15°; es ist geruchlos, leicht löslich in Wasser, Alhohol und Aether. Durch nascirenden Wasserstoff oder Eisenchlorür wird es zu Sulfid reducirt. — Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Sulfoxyd, gelangt man nicht [1]) zu dem *Dipropylsulfon*, dieses entsteht aber daraus durch Behandeln mit einer concentrirten, warmen Kaliumpermanganatlösung; es bildet in Wasser, in Alkohol und Aether leicht lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 29 bis 30°, die nicht unzersetzt mit Wasserdampf flüchtig sind. — Bei der Darstellung von Propylchlorid aus Propylalkohol und Phosphorpentachlorid erhält man einen dicken Syrup, welcher aus *Monopropylphosphorsäure* und *Tripropylphosphorsäure-Aethyläther* besteht. Das *Baryumsalz* der ersteren, von der Zusammensetzung $PO_4C_3H_7Ba$, ist in kaltem Wasser löslich und scheidet sich beim Kochen als weifses Pulver ab. Der neutrale *Ester* zeigt bei 70 bis 80° das Minimum der Löslichkeit in Wasser; er zersetzt sich bei höherer Temperatur auch im Vacuum.

G. Gustavson [2]) hat gefunden, dafs man *Trimethylen* [3]) darstellen kann durch Einwirkung von *Zinkstaub* auf *Trimethylen-*

[1]) Vgl. Beckmann, JB. f. 1878, 1531. — [2]) J. pr. Chem. [2] 36, 300. — [3]) Freund, JB. f. 1882, 400.

bromür, bei Gegenwart von Wasser und Alkohol; ohne Wasser und Alkohol findet keine Einwirkung, selbst nicht bei 100° statt; unter Anwendung von 75procentigem Alkohol ist die Reaction bei 50 bis 60° lebhaft, unter Anwendung von reinem Wasser oder 98procentigem Alkohol ist sie schwächer; mit absolutem Alkohol verläuft sie sehr träge. Aus 10 g Trimethylenbromid erhält man 1 Liter Gas; dasselbe giebt mit Jodwasserstoff Propyljodid, mit Brom Trimethylenbromid. Von Schwefelsäure wird Trimethylen leicht absorbirt und aus der Lösung kann Propylalkohol abgeschieden werden; ein Theil des Trimethylens wird in flüssige Kohlenwasserstoffe verwandelt, welche sich auf der Oberfläche der Schwefelsäure sammeln.

Derselbe [1]) theilte mit, daſs *Trimethylenbromür* beim kurzen Stehen mit Aluminiumbromid im geschlossenen Rohr in *Propylenbromür* verwandelt wird; zu gleicher Zeit wird Bromwasserstoff abgespalten. — *Propylenbromür* wird beim Erhitzen mit Aluminiumbromid auf 115 bis 120° im geschlossenen Rohr nicht verändert; Bromwasserstoff entsteht auch hier, nicht aber Bromacetol, $CH_3CBr_2CH_3$, dessen Bildung erwartet worden war.

Gadziatzky [2]) fand, daſs der aus dem Chlorhydrat des Isoprens gewonnene *Isoprenalkohol*, $C_5H_{10}O$, bei 98 bis 99° siedet, während Bouchardat [3]) den Siedepunkt 120 bis 130° beobachtete. Der Alkohol riecht ähnlich dem tertiären Amylalkohol nach Campher. Aus dem Alkohol wurde ein Dibromid, $C_5H_{10}Br_2O$, und das *Acetat* (Siedepunkt 120 bis 121°) dargestellt. Die Lösung des *Isoprenalkohols* in verdünnter Schwefelsäure trübt sich bei 100°, und es entsteht neben einem flüchtigen Kohlenwasserstoff ein Condensationsproduct des letzteren vom Siedepunkt 180°. — Der Aetherificationsverlauf des Alkohols läſst denselben als einen tertiären erscheinen und seine Constitution wäre dann die eines *Dimethylvinylcarbinols*, $(CH_3)_2(C_2H_3)C(OH)$.

A. Béhal [4]) gewann *Caprylen* vom Siedepunkt 126 bis 128° (85 g), durch Einwirkung von Chlorzink auf Caprylalkohol; das

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 36, 303. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 47, 168 (Corresp.). — [3]) JB. f. 1879, 577. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 48, 704.

durch Addition von Brom in der Kälte bei Gegenwart von Wasser aus jenem gewonnene Bromid (205 g) wurde mit einem grofsen Ueberschufs von alkoholischem Kali gekocht. Aus dem Reactionsproduct liefs sich *Capryliden* [1]) vom Siedepunkt 132 bis 133° (13 g) abscheiden. Dieses wurde unter den auch bei dem isomeren Capryliden, aus Caprylaldehyd, eingehaltenen Bedingungen [2]) mit Schwefelsäure behandelt; das erhaltene Reactionsprodukt spricht Béhal als ein Gemenge von *Methylhexylketon* und *Aethylamylketon* an. Daraus wird für jenes Capryliden die Constitution $C_5H_{10}-C{\equiv}C-CH_3$ abgeleitet; in Uebereinstimmung mit derselben steht das Unvermögen des Kohlenwasserstoffs, mit ammoniakalischer Kupfer- oder Silberlösung zu reagiren.

Derselbe [3]) bezweifelt die Existenz des *Allens* (*Allylen*), $CH_2{=}C{=}CH_2$, welches nach Seinen Beobachtungen bis jetzt auf keine Weise isolirt wurde. Die folgenden Versuche wurden zum Zweck seiner Darstellung gemacht. — *Trimethylenbromür* und *Allyljodid* geben mit alkoholischer Kalilauge Aethylallyläther. — Bei der Einwirkung von Natriumoxyd auf Allyljodid entsteht kein Gas. — Quecksilber-, Kupfer- und Silberoxyd reagiren mit Allyljodid unter verschiedenen Versuchsbedingungen, ohne ein sich mit Brom vereinigendes Gas zu liefern. Bleioxyd wirkt beim Erhitzen auf 130 bis 150° unter Bildung von Propylen; gleichzeitig entsteht Kohle; um jenes zu erhalten, mufs man das Jodallyl vor dem Erhitzen mit Bleioxyd stehen lassen; es scheint sich dann eine gelbe Verbindung zu bilden. Unter gleichen Bedingungen giebt auch Quecksilberoxyd mit Jodallyl eine rothe Verbindung. Bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf *Allylalkohol* [4]) entsteht ein Gasgemisch in geringer Menge, welches ammoniakalische Silberlösung nicht fällt, von Brom aufgenommen wird und dabei scheinbar Propylen- und Aethylenbromid liefert. — *Aethylallyläther* wird durch Phosphorsäureanhydrid zersetzt unter Bildung von Propylen und Aethylen, welche mit Brom das constant bei 134° siedende Gemenge der

---

[1]) Rubien, JB. f. 1866, 534. — [2]) Siehe diesen JB.: Aldehyde. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 48, 788. — [4]) Beilstein und Wiegand, JB. f. 1885, 576.

Bromide[1]) liefern. — *Allyläther* giebt mit Phosphorsäureanhydrid kein Acetylenderivat. — Die Einwirkung von Natrium auf *α-Epidichlorhydrin* wurde resultatlos versucht. — Bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf symmetrisches *Dichlorhydrin*[2]) entsteht intermediär ein Phosphorsäureäther, welcher ein sehr leicht lösliches Baryumsalz giebt. — Aus *β-Epichlorhydrin* konnte durch Einwirkung von Natrium unter verschiedenen Bedingungen kein Allen erhalten werden; in der von Hartenstein[3]) erhaltenen, als *Allylentetrabromid* angesprochenen Verbindung wird *Benzolhexabromid*[4]) vermuthet. — Durch die Elektrolyse der *Itaconsäure*[5]) erhielt Béhal kein reines Gas, und Gase überhaupt nur in sehr geringer Menge.

Derselbe[6]) berichtete über die Hydratation des *Diallyls*[7]). Er tropfte Diallyl in durch Eis gekühlte Schwefelsäure, liefs die roth gefärbte Lösung 45 Minuten stehen, versetzte sie sodann mit Eis und destillirte, nachdem mit Kalihydrat neutralisirt worden war, das entstehende *Hexylenoxyd*, [$-(CH_3)CH-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-O-$], ab; die günstigste Ausbeute an diesem wurde erzielt bei Anwendung von 15 g Diallyl und 35 g Schwefelsäure. — Neben demselben entsteht eine *Aetherschwefelsäure*, $C_6H_{12}SO_4$, zu deren Abscheidung das Reactionsgemisch mit Calciumcarbonat neutralisirt, concentrirt und sodann mit Alkohol versetzt wurde; das im Alkohol lösliche *Calciumsalz*, $(C_6H_{11}SO_4)_2Ca$, ist, wie das aus ihm dargestellte *Baryumsalz*, $(C_6H_{11}SO_4)_2Ba$, und Kaliumsalz sehr leicht löslich in Wasser. — Das *Hexylenoxyd* siedet bei 93° und ist in 15 Theilen Wasser löslich. Es vereinigt sich nicht mit Natriumdisulfit oder Hydroxylamin und wirkt nicht auf ammoniakalische Silberlösung ein. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140 bis 150° entsteht daraus *Dichlorhexan*[8]), vom Siedepunkt 170 bis 180°. — Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid lieferte keine gut definirte Verbindung. Die unter verschiedenen Bedingungen untersuchte Einwirkung von Brom ergab

---

[1]) Bauer, JB. f. 1860, 447. — [2]) Friedel u. Silva, JB. f. 1872, 324. — [3]) Hartenstein, JB. f. 1873, 328. — [4]) Meunier, JB. f. 1886. — [5]) Aarland, JB. f. 1872, 522. — [6]) Bull. soc. chim. [2] 48, 43. — [7]) Jekyll, JB. f. 1870, 448. — [8]) A. Wurtz, JB. f. 1864, 512.

kein bestimmtes Resultat; ein Ueberschufs an Halogen läfst ein Oel entstehen, welches schwerer als Wasser ist und in welchem ein *Hexylenbromid*, $C_6H_{12}Br_2$, vorliegt; die stark saure, neben demselben erhaltene wässerige Lösung wurde neutralisirt und destillirt. Das Destillat wirkt reducirend auf ammoniakalische Silberlösung. — Das *Hexylenoxyd* konnte durch Erhitzen mit Wasser auf 150 bis 180° nicht in Glycol übergeführt werden, dagegen entsteht durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf *Pseudohexylenglycol* [1]) unter den oben angegebenen Bedingungen jenes *Hexylenoxyd*. — Neben dem letzteren bilden sich aus dem Diallyl bei der Einwirkung von Schwefelsäure in geringer Menge Polymere des Diallyls.

A. Faworsky [2]) untersuchte die Umwandlung von monoalkylsubstituirten *Acetylenen* in isomere Kohlenwasserstoffe beim Erwärmen mit alkoholischem Alkali. Derselbe fand, dafs aus *Aethylchloracetol*, $CH_3CH_2CCl_2CH_3$, beim Erhitzen mit alkoholischem Alkali im geschlossenen Rohr auf 170°, statt des erwarteten Aethylenacetylens, $C_2H_5C{\equiv}CH$, das isomere *Dimethylacetylen* [3]), $CH_3C{\equiv}CCH_3$, entsteht; das letztere giebt mit ammoniakalischen Lösungen von Kupferchlorür und Silbernitrat keine Niederschläge und bildet beim Schütteln mit Schwefelsäure (1:5 Thln. Wasser); *Hexamethylbenzol*. — Erhitzt man Aethylchloracetol mit trockenem, gepulvertem Aetzkali, so entsteht *Aethylacetylen* [4]), dieses giebt mit Schwefelsäure nicht Hexamethylbenzol, sondern bleibt beim Erhitzen mit Alkohol unverändert; wird es aber mit alkoholischem Alkali im Rohr 16 Stunden auf 170° erwärmt, so erhält man Dimethylacetylen. — Aus *Methylpropylketon* wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid das *Chlorid* $CH_3CCl_2C_3H_7$, gewonnen und dieses mit alkoholischem Alkali im Rohr auf 120° erwärmt; das entstehende *Propylacetylen* wurde durch Wasser abgeschieden, und durch die Kupferverbindung gereinigt, aus dieser durch Salzsäure regenerirt (Siedepunkt 48 bis 50°); es liefs sich durch 24stündiges Er-

---

1) Wurtz, JB. f. 1864, 512. — 2) Ber. (Ausz.) 1887, 781. — 3) Kutscherow, JB. f. 1884, 519. — 4) JB. f. 1875, 244.

wärmen mit alkoholischem Alkali auf 170° in das isomere *Methyläthylacetylen* überführen, welches bei 55,5 bis 56° siedet, nicht mit ammoniakalischer Kupferlösung reagirt und mit Chromsäuregemisch im Rohr auf 110° erhitzt, zu Essigsäure und Propionsäure oxydirt wird. — Die Umwandlung gelingt auch mit alkoholischem Natron oder Alkoholat und es ist deren Concentration nur vom Einflufs auf die Geschwindigkeit des Reactionsverlaufs; die Umwandlung des Propylacetylens beginnt schon bei 30 bis 40°. — *Isopropylacetylen* [1]) lieferte beim 6stündigen Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° das isomere *Dimethylallen*, $(CH_3)_2=C=CH_2$, vom Siedepunkt 39 bis 40°; es erwies sich beim Vergleich als identisch mit einem aus Trimethyläthylen dargestellten Kohlenwasserstoff. Bei 170° erleidet das Dimethylallen eine Condensation, die Temperatur mufs daher bei seiner Darstellung niederer gehalten werden. — Das aus Pinacolin dargestellte *Hexoylen*, $(CH_3)_3C-C\equiv CH$, wurde durch andauerndes Erhitzen mit alkoholischem Alkali auf 170° und auf 200° nicht verändert; es siedet bei 38 bis 39° und reagirt mit ammoniakalischer Kupfer- und Silberlösung. Die Indifferenz gegenüber alkoholischem Alkali war nach seiner Constitution vorherzusehen.

A. Béhal [2]) gewann durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid (200 g) auf *Butyron* (106 g) das *Dipropyldichlormethan* [3]) und aus diesem durch 24stündiges Erhitzen mit concentrirtem, alkoholischem Kali auf 130 bis 150°, *Aethylpropylacetylen*, $C_3H_7-C\equiv C-C_2H_5$; dieser Kohlenwasserstoff siedet bei 105 bis 106°, er hat das spec. Gewicht 0,760 bei 0° und besitzt den Geruch der Acetylenkohlenwasserstoffe. Er vereinigt sich nicht mit ammoniakalischem Kupferchlorür. Mit Quecksilberchlorid giebt er eine weifse Verbindung, welche sich nach kurzem Stehen aus der Lösung abscheidet; zersetzt man jene mit Salzsäure, so tritt der Geruch nach Butyron auf. Brom vereinigt sich in heftiger Reaction mit dem Kohlenwasserstoff. Unter Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und nach-

---

[1]) JB. f. 1878, 374. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 48, 216. — [3]) Tawildarow, JB. f. 1876, 493.

folgender Zersetzung mit Wasser wird aus dem Aethylpropylacetylen das *Butyron* zurückgebildet.

A. Faworsky[1]) berichtete, dafs sich beim Erhitzen des *Methyläthylacetylens*[2]), welches sowohl aus Propylacetylen als auch aus Dimethylallen, bei Einwirkung von alkoholischem Kali entsteht, mit Natrium im geschlossenen Rohr auf 100° monosubstituirte Acetylene bilden, welche aus dem Reactionsproduct durch Wasser frei gemacht werden. Sie vereinigen sich in alkoholischer Lösung mit Kupferchlorid und Silbernitrat. Mit Quecksilberchlorid erhitzt, liefern sie Ketone.

A. Albicky[3]) erhielt durch Oxydation des *Dimethylallens*[4]) (spec. Gewicht $d_4^0 = 0{,}7135$, $d_4^{20^0} = 0{,}6940$; Siedepunkt 40,5 bis 41,5°), welches Er aus Trimethyläthylenbromid darstellte, Aceton und Essigsäure, wodurch die Constitution $(CH_3)_2C=C=CH_2$, bestätigt erscheint. — Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,64) wirkt sehr heftig bei gewöhnlicher Temperatur auf *Dimethylallen*, so dafs gekühlt werden mufs; es konnte *Methylisopropylketon*[5]) aus dem Reactionsproduct isolirt werden; aufserdem wurden geringe Mengen zwischen 180 bis 290° siedender Körper, erhalten, aus welchen eine Fraction 230 bis 255° und 255 bis 290° (Divalerylenhydrat und Trivalerylen?) abgeschieden wurde; 10 bis 20procentige Schwefelsäure wirkt erst beim Erhitzen ein, 50procentige giebt nach monatelangem Stehen Methylisopropylketon und geringe Mengen hochsiedender Producte.

A. E. Faworsky[6]) hat ebenfalls *Dimethylallen* mit Schwefelsäure von verschiedener Concentration behandelt, aber kein Methylisopropylketon erhalten. Das Dimethylallen geht indessen beim Erhitzen mit Natrium in *Isopropylacetylen* über und da Albicky (vorhergehendes Referat) seinen Kohlenwasserstoff durch Destillation über Natrium trocknete, erklärt sich dessen Beobachtung bezüglich der Entstehung jenes Ketons. Die Einwirkung von Schwefelsäure (5 : 1 Thl. Wasser) auf Dimethylallen liefert ein

[1]) Bull. soc. chim. [2] 47, 168 (Corresp.). — [2]) JB. f. 1869, 334. — [3]) Chem. Centr. 1887, 1248 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1884, 551. — [5]) JB. f. 1884, 531. — [6]) Chem. Centr. 1887, 1248 (Ausz.).

Oel, welches bei langem Stehen mit verdünnter Schwefelsäure Krystalle abscheidet.

G. Griner[1]) gewann ein neues Isomeres des *Benzols*, indem Er die Kupferverbindung des *Allylens* mit einer Lösung von Kaliumferricyanid[2]) versetzt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht der neue Kohlenwasserstoff, C_6H_6, nach seiner Entstehung $CH_3-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$, über; er destillirt bei 129 bis 130° und schmilzt bei 64°. Die Dampfdichtebestimmung ergab 2,79 und 2,83. In Schwefelkohlenstoff gelöst, vereinigt er sich mit vier Atomen Brom zu einem gut krystallisirenden Bromid vom Schmelzpunkt 44°. — Er giebt mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung keine Verbindung.

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe.

A. Ladenburg[3]) wendet sich in einer Mittheilung über die Constitution des *Benzols* gegen Baeyer[4]), dessen gegen die Prismenformel geltend gemachte Gründe Er als nicht stichhaltig darstellt. Ihm scheint die Annahme einer labilen Form des Benzols (Sechseckformel) und einer stabilen Form (Prismenformel) am besten den Thatsachen zu entsprechen.

Ad. Claus[5]) bemerkte „zur Constitution des *Benzols*", dafs Ihm die Beobachtungen von Nietzki und Kehrmann[6]) über secundäre und tertiäre Chinone einen schlagenden Beweis für die Diagonalformel des Benzols zu enthalten schienen. Den Einwand gegen jene Formel, dafs sie keinen Unterschied zwischen Ortho- und Parastellung mache, weist Er zurück, da nach Ihm die diagonalen oder centralen Bindungen sich in einer gegenseitigen Beziehung befinden, welche bei einfacher Kohlenstoffbindung nicht vorhanden ist.

---

[1]) Compt. rend. 105, 283. — [2]) Vgl. Baeyer, JB. f. 1882, 419. — [3]) Ber. 1887, 62. — [4]) JB. f. 1886, 581. — [5]) Ber. 1887, 1423. — [6]) Dieser JB.: Chinone.

A. K. Miller[1]) discutirt die *Constitution des Benzols*, indem Er sich gegen die Abhandlungen von A. v. Baeyer[2]) und J. Thomsen[4]) wendet.

A. Schrauf[3]) leitet die *Molekularconstitution* des krystallisirten (nicht die des flüssigen) *Benzols* aus den morphologisch-volumetrischen Werthen der in demselben axial-eingelagerten Grundstoffe ab. Er kommt mit Thomsen[4]) zu der Annahme, daſs die Kohlenstoffatome in den Eckpunkten eines Octaëders liegen, zwei der mit jenen verbundenen Wasserstoffatome aber sind nach Ihm von einer Axe des Octaëders auf eine zweite verschoben.

P. Ferkó[5]) berichtete über die Einwirkung hoher Temperaturen auf *Kohlenwasserstoffe*; die letzteren wurden durch ein im sogenannten Mermet'schen Gasofen erhitztes eisernes Rohr hindurchdestillirt. — *Aethylen und Benzol* ($1^1/_2$ Liter) ergaben bei einer Operation, welche sieben Stunden dauerte: Benzol (80 g), Styrol (17 g), Diphenyl (300 g), Phenanthren (10 g), Anthracen (15 g); Berthelot[6]) hatte auſser diesen noch Naphtalin und Acenaphten beobachtet, weil er auf höhere Temperatur erhitzt hatte. — *Toluol* ($1^1/_2$ Liter) gab bei achtstündiger Operation: Benzol (150 g), Toluol (180 g), Styrol (7 g), Naphtalin (40 g), Diphenyl (27 g), ein gelbes Oel vom Siedepunkt 270 bis 280° (10 g), Phenanthren (1,5 g) und Anthracen (12 g). — *Aethylen und Toluol* ($1^1/_4$ Liter) gab: Benzol (200 g), Toluol (160 g), Styrol (10 g), Naphtalin (35 g), ein Oel vom Siedepunkt 270 bis 280° (13 g) und Anthracen (20 g). — *Naphtalin* (850 g) gab bei achtstündigem Destilliren: Naphtalin (470 g) und *Dinaphtyl*[7]) (130 g); das letztere schmolz bei 187°, seine Pikrinsäureverbindung, welche in orangefarbigen Nadeln krystallisirt, schmolz bei 184 bis 185°. — *Aethylen und Naphtalin* (900 g) lieferte: Naphtalin (400 g), *Acenaphten* (0,5 g), *Phenanthren* (1 g), *Dinaphthyl* (125 g). — Aus *Aethylbenzol* (500 g) wurden erhalten: Benzol (75 g), Toluol (5 g), Aethylbenzol (20 g), Styrol (10 g), Naphtalin (11 g), Diphenyl (3 g), Phenanthren (13 g), Anthracen

[1]) Chem. Soc. J. 51, 208. — [2]) JB. f. 1886, 582. — [3]) Ann. Phys. [2] 31, 530. — [4]) Vgl. Thomsen, JB. f. 1886, 584. — [5]) Ber. 1887, 660. — [6]) Berthelot, JB. f. 1866, 544. — [7]) Smith, JB. f. 1876, 416.

(2 g). — Aus *Azobenzol* wurden nur Benzol und Diphenyl gewonnen Anthracen und *Chrysen*[1]) konnten nicht nachgewiesen werden.

H. E. Armstrong[2]) gab eine Erklärung für die Gesetzmäfsigkeiten bei der Bildung der *Substitutionsproducte des Benzols*. Er nimmt bei der Entstehung der Ortho- und Paraderivate eine vorherige Addition des einwirkenden Moleküls am Benzolkern an; bei der Bildung der Metaderivate aber vermittelt nach Ihm der schon vorhandene Substituent — NO_2, CN, CHO, $COCH_3$, COOH, SO_3H —, welcher eine mehrfache Bindung enthält, die Addition. Einzelne Fälle und scheinbare Ausnahmen werden besonders discutirt. — Die gegenseitige Anziehung der negativen Elemente und die nach Sättigung der Valenzen den Atomen noch verbleibenden Affinitäten („residual Affinity") beeinflussen die Substitutionserscheinungen. — In dem Benzol nimmt Armstrong nicht mehrfache Bindungen an, sondern eine gleichmäfsige gegenseitige Beeinflufsung aller sechs in dem Ring gebundenen Kohlenstoffatome, welche indessen durch die Einführung der Radicale verändert wird; ähnlich wie die Vertheilung einer elektrischen Ladung bei Annäherung zweier Körper.

Gegen die im vorhergehenden Referat mitgetheilte Ansicht wendet sich H. F. Morley[3]). Er weist darauf hin, dafs die Annahme Armstrong's über den Reactionsmechanismus die stete Bildung von Metaderivaten bei Einwirkung von Salpetersäure auf *aromatische Basen* erwarten lasse. Nach Morley ist für die Stellung, welche der zweite Substituent aufsucht, der saure oder basische (chlorous or basylous) Charakter des ersten Substituenten mafsgebend; der basische Charakter der Amidgruppe wird durch die Gegenwart von viel Schwefelsäure geschwächt, defshalb entsteht z. B. bei der Nitrirung von *Anilin* und *Dimethylanilin* das Ortho- und Paraderivat, bei Gegenwart von Schwefelsäure aber auch das Metaderivat.

H. Armstrong[4]) vertheidigte Seine Ansicht gegenüber den obigen Einwürfen von Morley und führte dieselbe weiter aus.

---

[1]) Claus und Suckert, JB. f. 1875, 699. — [2]) Chem. Soc. J. 51, 258. — [3]) Chem. Soc. J. 51, 579. — [4]) Chem. Soc. J. 51, 583.

E. Bamberger und W. Lodter[1]) haben die Reductionsmethode mit Natrium[2]) und Amylalkohol zur Hydrirung *aromatischer Kohlenwasserstoffe* in Anwendung gebracht. — Die dreifache der nach der Theorie nothwendigen Menge Natrium wurde mit der kochenden Lösung des betreffenden Kohlenwasserstoffs in Amylalkohol (15 g Natrium, 150 g Amylalkohol) übergossen und nach Verbrauch des Natriums die noch heifse Lösung in Wasser gegossen; die alkoholische Schicht wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und fractionirt, oder der Amylalkohol abdestillirt und umkrystallisirt. Um Spuren von anhaftendem Amylalkohol zu entfernen, wurde eventuell mit Natrium destillirt. Die Ausbeuten schwanken zwischen 50 und 80 Proc. der Theorie. Benzol und seine Homologen konnten so nicht reducirt werden, wohl aber *Diphenyl*, welches dem Jodwasserstoff widersteht; auch gelang es z. B. bei *Anthracen*, zwar nicht ein Hexahydrür, welches bei Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor entsteht, aber doch ein Dihydrür zu gewinnen. — Es wurden nach der neuen Methode gewonnen: *Dihydronaphtalin*[3]), $C_{10}H_{10}$, vom Siedepunkt 211° corr. (713 mm) und Schmelzpunkt 15,5°, glänzende Tafeln; *Dihydroanthracen*[4]), $C_{14}H_{12}$, vom Schmelzpunkt 108,5°, sternförmig gruppirte, glänzend weifse Nadeln; *Tetrahydrophenanthren*[5]) vom Siedepunkt 300° bis 304° (corr.) (723 mm), ein farbloses Oel; *Tetrahydroreten*, $C_{18}H_{22}$, vom Siedepunkt 280° (50 mm), ein wasserhelles, schwach weingelbes, zähflüssiges Oel, welches bei Luftabschlufs flüssig bleibt, im offenen Gefäfs aber, wie es scheint, unter Rückbildung von Reten, blätterig erstarrt; *Tetrahydroacenaphten*, $C_{12}H_{14}$, vom Siedepunkt 249,5° corr. (719 mm); ein wasserhelles, farbloses, viscoses Oel von schwach aromatischem Geruch; *Tetrahydrodiphenyl*, $C_{12}H_{14}$, vom Siedepunkt 244,8° (716 mm), ein wasserhelles, farbloses, zähflüssiges Oel, schwach nach Diphenyl riechend. Von jenem gelangt man durch Addition von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff zu wasserstoffärmeren Derivaten des Diphenyls.

---

[1]) Ber. 1887, 3073. — [2]) Vgl. Bamberger, diesen JB. S. 655. — [3]) Vgl. Bamberger und Lodter, diesen JB. S. 655. — [4]) JB. f. 1881, 619. — [5]) JB. f. 1873, 396.

E. G. Körner und V. Wender[1]) berichteten über zahlreiche neue Derivate des Benzols, zunächst *Anilinderivate*. — *o-Monojodanilin*, $C_6H_4JNH_2$, gewannen Dieselben durch acht- bis zehnstündiges Erwärmen von *o-Monojodnitrobenzol* (Schmelzpunkt 49,5°) (25 g), mit Ferrosulfat (250 g) und verdünntem Ammoniak auf dem Wasserbad; das mit Aether ausgezogene Jodanilin wurde mit Wasserdampf destillirt und von indifferentem Nitropruduct vollkommen durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure getrennt. Man erhält $^2/_3$ der theoretischen Ausbeute. Die Base riecht unangenehm, an die Pyridinbasen erinnernd. Sie krystallisirt aus heißem Wasser in biegsamen, seideglänzenden Nadeln. Sie ist in Wasser weniger löslich als p-Jodanilin, färbt sich am Licht braun, ist sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf und schmilzt bei 56,5°; bei schnellem Erhitzen spaltet sie Jod ab. — Mit Jod liefert o-Jodanilin das *Dijodanilin*[2]) vom Schmelzpunkt 96°. Das *Chlorhydrat*, $C_6H_4J_{[2]}NH_2 . HCl . H_2O$, ist in Wasser leichter löslich als die beiden isomeren Salze; es bildet kurze Prismen, welche an der Luft das Wasser verlieren; in Alkohol und Aether ist es löslich. Das *Sulfat*, $3(C_6H_4JNH_2) . 2H_2SO_4$, bildet seideglänzende Nädelchen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind; das *Nitrat* rechtwinkelige Tafeln. Die auf analoge Weise aus p- und m-Jodnitrobenzol dargestellten isomeren Basen *p-Monojodanilin* und *m-Monojodanilin* schmelzen bei 63° resp. 27°. Das *Chlorhydrat* des letzteren ist in Wasser weniger löslich, als das Orthoderivat. — *o-Monojodacetanilid*, mit Essigsäureanhydrid aus der Base gewonnen, krystallisirt aus heißem Wasser in Nadeln; in Alkohol ist es sehr leicht löslich, aus demselben erscheint es in hexagonalen Tafeln vom Schmelzpunkt 109,5 bis 110°; es ist leichter flüchtig, als die isomeren Derivate. 100 Thle. Alkohol (95 Proc.) lösen bei 11,5° 13,92 Thle. — Das auf analoge Weise dargestellte *m-Monojodacetanilid*, Schmelzpunkt 119,5°, ist in Alkokol und Wasser leichter löslich als jenes; es bildet zu Kugeln vereinigte Nädelchen und sublimirt bei vorsichtigem Erwärmen;

---

[1]) Gazz. chim. ital. 17, 486. — [2]) Rudolph, JB. f. 1878, 464.

100 Thle. Alkohol (95 Proc.) lösen bei 20,5° 43,3 Thle. — *p-Monojodacetanilid*, ebenso gewonnen, krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden Täfelchen, aus Alkohol in rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 183°; es sublimirt schwierig; 100 Thle. Alkohol (95 Proc.) lösen bei 20,5° 6,4 Thle. — Das durch Vermittelung der Diazoverbindung aus o-Jodanilin dargestellte *o-Dijodbenzol*, $C_6H_4J_2$, ist leicht flüchtig mit Wasserdampf; es schmilzt bei 27°, destillirt bei 288,5° (751,5 mm) und erstarrt in Prismen oder hexagonalen Tafeln. — *p-Dijodbenzol* krystallisirt aus Alkohol in hexagonalen Tafeln oder perlmutterglänzenden Lamellen vom Schmelzpunkt 129,5° und Siedepunkt 280 bis 281° (757,1 mm). — *o-Dijodbenzol* löst sich leicht in Salpetersäure (1,54 spec. Gewicht) und durch Wasser wird *Nitro-o-dijodbenzol* gefällt, welches aus Alkohol in gelblichen Prismen vom Schmelzpunkt 112,5° krystallisirt. — *o-Anisidin* siedet bei 218° (755,5 mm). — *m-Anisidin*, durch Reduction von m-Nitroanisol mit Zinn und Salzsäure dargestellt, ein farbloses Oel, siedet bei 243,5° (755,5 mm); es bleibt bei — 12° flüssig; es färbt sich an der Luft. Das Chlorhydrat bildet sehr leicht lösliche, seideartige, sphärisch-gruppirte Nadeln. — *p-Anisidin* siedet bei 239,5° (755 mm). — Beim Kochen von o-Anisidin mit Essigsäureanhydrid entsteht *o-Acetanisidin*, $C_6H_4(OCH_3)NHCOCH_3$, welches aus Alkohol in hexagonalen Tafeln krystallisirt; Schmelzpunkt 84°; 100 Thle. Alkohol (96 Proc.) lösen bei 21° 55,28 Thle. — *m-Acetanisidin* ist in kochendem Wasser wenig löslich; es bildet Täfelchen oder Blättchen, aus Alkohol flache Tafeln vom Schmelzpunkt 80 bis 81°; 100 Thle. Alkohol (96 Proc.) lösen bei 20,9° 80 Thle. — *p-Acetanisidin* bildet hexagonale Tafeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 127,1°. 100 Thle. Alkohol (96 Proc.) lösen bei 21,2° 12,71 Thle.

O. Jacobsen und W. Deike[1]) haben durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf *Dibrom-m-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_{[1]}$, $(CH_3)_{[3]}$, $Br_{[4]}$, $Br_{[6]}$, und nachfolgende Behandlung des entstehenden Sulfochlorids mit alkoholischer Natronlauge die *Dibrom-*

[1]) Ber. 1887, 903.

m-xylolsulfosäure[1]), $C_6H(CH_3)_{[1]}, (SO_3H)_{[2]}, (CH_3)_{[3]}, Br_{[4]}, Br_{[6]}$, dargestellt; sodann diese mit Zinkstaub und Ammoniak zu *β-m-Xylolsulfosäure*[1]) reducirt. Aus der heifsen verdünnten Lösung des Natriumsalzes dieser Säure wurde durch vorsichtigen Zusatz von in Salzsäure gelöstem Brom *β-Monobrom-m-xylol*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}, Br_{[2]}, (CH_3)_{[3]}$, ausgeschieden. Die Ausbeute ist schlecht, da sich höhere Bromproducte und auch bromirte Sulfosäuren, unter diesen die Säure $C_6H_2CH_{3[1]}, SO_3H_{[2]}, CH_{3[3]}, Br_{[4]}$, deren Amid bei 161° schmilzt, entstehen. — Das *β-Monobrom-m-xylol* siedet bei etwa 206° und erstarrt nicht bei — 10°. — Durch die Einwirkung von Natrium und Jodmethyl wurde aus jenem, bei langsamem, günstigem Reactionsverlauf, *Hemimellithol*, $C_6H_3CH_{3[1]}CH_{3[2]}CH_{3[3]}$, vom Siedepunkt 168 bis 178° gewonnen, welches in eine Sulfosäure, deren schwer lösliches Baryumsalz und deren Sulfamid vom Schmelzpunkt 195 bis 196° übergeführt wurde. Der aus dem letzteren regenerirte Kohlenwasserstoff gab mit Salpeterschwefelsäure das bekannte Trinitroderivat vom Schmelzpunkt 209°.

Nach M. Gottschalk[2]) entsteht bei der Oxydation von *Pentamethylbenzol* (10 g), gemischt mit 30 g Benzol, durch 1000 g Salpetersäure (1 Vol. vom spec. Gewicht 1,4 und 5 Vol. Wasser), bei 60stündigem Kochen am Kühler eine Monocarbonsäure und ein Gemisch nicht getrennter mehrbasischer Säuren; das zugesetzte Benzol hat den Zweck, das Pentamethylbenzol aus dem Kühler während der Oxydation zurückzuwaschen; aus der abgehobenen Benzolschicht werden die Säuren durch Ammoniumcarbonat ausgeschüttelt, und nachdem die Nitroverbindungen reducirt worden, die *Tetramethylbenzolcarbonsäure*, $C_6HCOOH(CH_3)_{4\,[1,2,3,4]}$, mit Wasserdampf destillirt; diese bildet aus Alkohol krystallisirt zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 165°. Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{13}O_2)_2Ba . 2H_2O$, krystallisirt aus Alkohol in warzenförmigen Krystallen, aus Wasser in Blättchen. Mit Aetzkalk destillirt, entsteht aus demselben *Prehnitol*. Rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte auf Pentamethylbenzol unter Bildung von viel Harz und *Dinitroprehnitol* vom Schmelzpunkt

---

[1]) JB. f. 1878, 854 f. — [2]) Ber. 1887, 3286.

178°. Hierbei wurde eine intermediäre Umwandlung des Pentamethylbenzols in Prehnitol und Hexamethylbenzol, wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure [1]), vermuthet und die Frage, was aus dem *Hexamethylbenzol* geworden sei, führte zu einem Versuch, betreffend das Verhalten desselben gegen rauchende Salpetersäure; es wurde bei demselben nur ein Harz erhalten. — Durch die Einwirkung von Brom auf Pentamethylbenzol bei Gegenwart von Silbernitrat wurde eine in Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 202°, vielleicht *Dibromdurol*, erhalten.

W. Markownikoff und J. Spady [2]) berichteten über Versuche zur Entscheidung der Frage, ob die Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n}, des kaukasischen *Petroleums* Hexahydrobenzolderivate seien. — Sie haben das *Octonaphten*, C_8H_{16}, Siedepunkt 118 bis 120°, untersucht. Die Oxydation desselben wurde ohne Erfolg versucht. Durch wiederholtes, successives Erhitzen des Octonaphtens mit Schwefel auf 210 bis 230°, Fractioniren und Behandlung mit einem Gemisch von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure erhielten Dieselben jedesmal kleine Mengen von *Trinitro-m-xylol*. Durch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in der Wärme auf *Octonaphten* erhielten Sie eine *Sulfosäure*, welche durch ihr leicht lösliches Baryumsalz isolirt wurde; dieses bildet Blättchen, das Natriumsalz kleine Nadeln; das Sulfamid aus derselben schmilzt über 220° und bildet zu Warzen vereinigte Nadeln. Mit Wasserdampf und Schwefelsäure zersetzt, liefert die Sulfosäure einen Kohlenwasserstoff, welcher mit Salpetersäure Trinitro-m-xylol giebt. Wahrscheinlich war ein Gemenge von Mono- und Disulfosäure des m-Xylols entstanden. — Diese Versuche sprechen zu Gunsten der Auffassung des Octonaphtens als *Hexahydro-m-xylol*.

M. Pantynskij [3]) berichtete über das *Isooctonaphten*, C_8H_{16}, welches von Putochin [4]) aus Balachanschem Kerosin isolirt war; es siedet bei 122 bis 124°; das spec. Gewicht ist $d_0^0 = 0{,}7823$; $d_0^{20} = 0{,}7670$. Ein durch Einwirkung von Chlor entstehendes

[1]) JB. f. 1886, 598. — [2]) Ber. 1887, 1850. — [3]) Chem. Centr. 1887, 237 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1885, 2175.

Monochlorid, $C_8H_{15}Cl$, siedet bei 176 bis 179° und hat das spec. Gewicht $d^0_0 = 0,9680$; $d^{20}_0 = 0,9518$. Mit Jodwasserstoff behandelt, geht es in das unbeständige *Monojodid*, $C_8H_{15}J$, vom Siedepunkt 102 bis 108° und dem spec. Gewicht $d^0_0 = 1,4449$ bis 1,4651 über. Erhitzt man das Jodid mit Silberacetat in essigsaurer Lösung, so entsteht der *Essigsäureäther*, $C_8H_{15}OCOCH_3$, vom Siedepunkt 195 bis 202°. Beim Reinigen des Jodids mit Aetzkali und Fractioniren wurde eine jodfreie Flüssigkeit (Siedepunkt 126 bis 134°) erhalten, scheinbar ein Gemenge von Naphtylen und Naphten; durch Erhitzen desselben mit Jodwasserstoff auf 200° wird dasselbe gröfstentheils in Isooctonaphten zurückverwandelt. Beim andauernden Kochen des *Monochlorids* mit alkoholischem Kali entsteht ein *Naphtylen*, C_8H_{14} (*Isooctonaphtylen*), vom Siedepunkt 122 bis 124°; $d^0_0 = 0,7963$. Es vereinigt sich nicht mit Schwefelsäure. Die Verbindung desselben mit Chlorwasserstoff scheint unbeständig zu sein.

M. Konowalow[1]) hat *Hexahydropseudocumol* mit *Nononaphten*[2]) verglichen. — Pseudocumol wurde durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 150 bis 280° in *Hexahydropseudocumol* (Siedepunkt 135 bis 138°; $d^0_0 = 0,7812$; $d^{20}_0 = 0,7667$) übergeführt. *Nononaphten* siedet bei 135 bis 136°; es ist: $d^0_0 = 0,7808$; $d^{20}_0 = 0,7652$; beide Verbindungen verhalten sich beim Nitriren vollkommen gleich, indem nur geringe Mengen von *Trinitropseudocumol* (Schmelzpunkt 185°) entstehen. Auch Brom wirkt auf beide Verbindungen in gleicher Weise; in Gegenwart von Bromaluminium entsteht bei gewöhnlicher Temperatur *Tribrompseudocumol* neben einem harzigen Oel, welches letztere mit Salpetersäure ein krystallinisches Product liefert. — Eine Reduction des Pseudocumols mit Natriumamalgam in wässerig alkoholischer Lösung bei gleichzeitigem Durchleiten von Chlorwasserstoff, oder durch Kochen mit Aluminium in alkoholischer Lösung, oder beim Durchleiten der Dämpfe des Pseudocumols mit Wasserstoff

---

[1]) Chem. Centr. 1887, 1133 (Ausz.); Ber. (Ausz.) 1887, 570. — [2]) Konowalow, JB. f. 1885, 669.

über erhitzten palladirten Asbest gelang nicht. — Während Baeyer das *Hexahydromesitylen*[1]) vollkommen in Trinitromesitylen überführen konnte, erhielt Konowalow bei der Wiederholung des Versuches ebenso wie Wreden, nur wenig des Nitropruducts.

O. Wallach[2]) hat die Untersuchungen[3]) über *Terpene* und *ätherische Oele* fortgesetzt und giebt in der fünften Abhandlung eine zusammmenfassende Charakteristik der Terpene: 1) Pinen, 2) Camphen, 3) Limonen, 4) Dipenten, 5) Terpinolen, 6) Sylvestren, 7) Terpinen, 8) Phellandren. — Zur Darstellung der Additionsproducte aus Halogenwasserstoffsäuren (2 Mol.) und Terpenen (1 Mol.) wird der Kohlenwasserstoff in Eisessig gelöst und mit einer möglichst gesättigten Lösung von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure in Eisessig im Ueberschufs versetzt. Beim Eingiefsen der Lösung in Eiswasser fallen die Additionsproducte in festem und meist reinem Zustande aus. — Die Addition von Brom an die Terpene erfolgt glatt, wenn man den Kohlenwasserstoff mit zehnfacher Menge Eisessig verdünnt; die *Tetrabromide* krystallisiren gut aus warmem Essigäther. — Die Abspaltung der Halogenwasserstoffsäuren aus den Additionsproducten erfolgt leicht beim kurzen Kochen derselben mit Eisessig und Natriumacetat. — Fast alle Terpene geben in Essigsäure oder Essigsäureanhydrid gelöst mit concentrirter Schwefelsäure Farbenreactionen. — Trockene Salzsäure vereinigt sich mit *Pinen* bei guter Abkühlung zu *Pinenhydrochlorid*, erwärmt sich die Masse, so entsteht zugleich *Dipentendihydrochlorid*; das Gemenge der beiden Hydrochloride besitzt einen sehr niedrigen Schmelzpunkt. *Pinenhydrochlorid* destillirt beinahe unzersetzt bei 207 bis 208°; es schmilzt gegen 125°; es krystallisirt aus Alkohol in gefiederten Krystallen, welche beim Trocknen zu einer klebrigen Masse zusammensintern. Durch Erhitzen des Pinenhydrochlorids (1 Thl.) mit wasserfreiem Natriumacetat (1 Thl.) und Eisessig (2 Thln.) während drei bis vier Stunden auf 200° (nicht höher) und nachfolgende Destillation mit Wasserdampf erhält man leicht reines

---

[1]) v. Baeyer, JB. f. 1876, 512. — [2]) Ann. Chem. 239, 1 bis 55. — [3]) O. Wallach, JB. f. 1885, 689.

Camphen. *Pinenhydrobromid*, $C_{10}H_{16}.BrH$, wie das Hydrochlorid dargestellt, ist diesem ähnlich; es schmilzt unter 100° und destillirt unter Zersetzung; es zerfällt leichter als das Hydrochlorid, schon beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat. — Die Bindung des Halogens in den Pinenderivaten ist eine feste im Vergleich mit den Dichlorhydraten der Terpene oder dem Camphenchlorhydrat und läfst für Pinen auf wesentlich andere Kohlenstoffbindungen als im Terpen schliefsen. — Auch in *Dipenten* läfst sich das Pinen überführen durch Ueberhitzen des Kohlenwasserstoffs [1]), bei Einwirkung von feuchter Salzsäure [1]), bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, wobei als Zwischenproduct Terpinhydrat entsteht (s. u.). — Terpinolen und Terpinen sind secundäre Umwandlungsproducte des Pinens. — Das *Limonen* ist charakterisirt durch das bei 104 bis 105° schmelzende Tetrabromid, welches, wie der Kohlenwasserstoff selbst, rechtsdrehend ist. Die aus dem Limonen entstehenden Halogenwasserstoffsäureverbindungen sind identisch mit den Derivaten des Dipentens und wie diese inactiv. Die Invertirung des Limonens durch Schwefelsäure findet schwierig statt, wobei der gröfste Theil desselben verharzt. Limonentetrabromid zersetzt sich beim Erhitzen; mit Natriumalkoholat liefert es ein schweres, mit Wasserdampf flüchtiges Oel, welches ein gebromtes Terpen zu sein scheint. — *Dipenten* entsteht beim Ueberhitzen von Isopren, Pinen, Limonen; aus Pinen bei Einwirkung von Schwefelsäure; aus Terpinhydrat, Terpineol, Cineol durch Wasserabspaltung. Dipentenchlorhydrat bildet sich aus Limonen (siehe oben) und durch Einwirkung von Salzsäure auf Terpinhydrat, Terpineol, Cineol. Dipenten siedet bei 180 bis 182°; seine sämmtlichen Derivate sind optisch inactiv. — *Dipentendihydrochlorid*, $C_{10}H_{16}.2HCl$, (Schmelzpunkt 50°) zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. — *Dipentendihydrobromid* [2]), $C_{10}H_{16}.2HBr$, schmilzt bei 64°. — *Dipentendihydrojodid*, $C_{10}H_{16}.2HJ$, krystallisirt aus Petroleumäther nach Hintze rhombisch [$a:b = 0{,}6644:1$; (110) (001)] und monosymmetrisch [$a:b:c = 1{,}0269:1:0{,}92619$; $\beta = 49^{\circ}54'$; (100), (010), (110), (011)]. Die rhombische Modi-

[1]) Wallach, JB. f. 1885, 696. — [2]) Hell u. Ritter, JB. f. 1884, 1469; ferner JB. f. 1862, 1459.

fication schmilzt bei 77°, die monosymmetrische bei 78 bis 79°. — *Dipenten* geht beim Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure in alkoholischer Lösung in *Terpinen* über. — *Terpinhydrat*, $C_{10}H_{18}(OH)_2 . H_2O$, vom Schmelzpunkt 116 bis 117°, verwandelt sich unter dem Einflufs von Säuren in Terpineol, Dipenten, Terpinolen, Terpinen und Cineol; Terpinhydrat analog unter dem Einflufs von Halogenwasserstoffsäuren in die Additionsproducte des Dipentens; bei der Einwirkung von starker Bromwasserstoffsäure auf Terpinhydrat entsteht zunächst Dipenten. — Auch mit Fluorwasserstoffsäure entsteht aus dem Terpinhydrat ein Additionsproduct, welches mit Wasserdampf flüchtig ist und sich beim Destilliren zersetzt. — Gepulvertes Terpinhydrat (10 g) löst sich in farbloser concentrirter Salpetersäure (20 ccm) mit rosenrother Farbe; bei gelindem Erwärmen scheidet sich ein Oel aus, welches der Salpetersäureäther des Terpins oder Terpineols zu sein scheint. — Der ungesättigte Alkohol, $C_{10}H_{17}OH$, das *Terpineol*, liefert beim mehrstündigen Kochen mit Phosphorsäure (spec. Gewicht 1,12) etwas Cineol, beim directen Erhitzen auf 250° findet diese Umwandlung nicht statt; die Vermuthung, dafs das Cineol eine äthylenoxydartige Verbindung sei, findet in der ersten Beobachtung keine Stütze. — Terpineol, wie Terpinhydrat und Cineol sind optisch inactiv. — Das mit Cajeputol und Eucalyptol identische *Cineol* [1]) siedet bei 176 bis 177° und schmilzt bei — 1°. Wie durch die Halogenwasserstoffsäuren, so wird Cineol auch beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure in Dipentenderivate verwandelt. Die Beziehungen von Terpin, Terpineol, Cineol scheinen die von Glycol, ungesättigtem Alkohol und Oxyd zu sein. — *Terpinolen*, welches beim Kochen von Terpinhydrat, Terpineol oder Cineol mit verdünnter Schwefelsäure, und bei der Inversion von Pinen mit Schwefelsäure entsteht, siedet bei 185 bis 190°. Das *Tetrabromid* desselben schmilzt in frischem Zustande bei 116°; der Schmelzpunkt sinkt beim Aufbewahren; seine Lösungen sind optisch inactiv. Terpinolen liefert mit den Halogenwasserstoffsäuren die Derivate des Dipentens. Durch

---

[1]) Wallach, JB. f. 1884, 543 (Cyneol).

alkoholische Schwefelsäure wird es verharzt. Neben dem Terpinolen entsteht aus Cineol bei Einwirkung von Schwefelsäure viel *Terpinen*, wonach eine Umwandlung des Terpinolen in jenes anzunehmen ist. — *Sylvestrenhydrochlorid*, $C_{10}H_{16}.2\,HCl$, Schmelzpunkt 72°, zeigt in ätherischer Lösung starke Rechtsdrehung; das aus demselben durch Kochen mit Natriumacetat und Eisessig abgeschiedene *Sylvestren* siedet bei 175 bis 178°, es wird auf diesem Wege reiner gewonnen als durch Erwärmen des Chlorids mit Anilin; Sylvestren giebt in Essigsäure oder Essigsäureanhydrid gelöst mit concentrirter Schwefelsäure eine prachtvoll blaue Färbung. Es ist sehr beständig, wird beim Erhitzen auf 250° polymerisirt, beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure verharzt und polymerisirt, wobei eine isomere Verbindung nicht entsteht. Auch das regenerirte Sylvestren ist rechtsdrehend. *Sylvestrenhydrobromid*, $C_{10}H_{16}.2\,HBr$, ist dem Hydrochlorid sehr ähnlich, es schmilzt bei 72°. *Sylvestrenhydrojodid*, $C_{10}H_{16}.2\,HJ$, krystallisirt aus Petroläther in kleinen Platten vom Schmelzpunkt 66 bis 67°. *Sylvestrentetrabromid*, $C_{10}H_{16}.Br_4$, krystallisirt aus heifser Essigsäure und Aether, es schmilzt bei 135 bis 136°; die ätherische Lösung ist stark rechtsdrehend. — C. Hintze hat folgende krystallographische Verhältnisse festgestellt: *Sylvestrenhydrochlorid*, $C_{10}H_{16}.2\,HCl$: monosymmetrisch; $a:b:c = 2{,}0199:1:2{,}7641$; $\beta = 76^{0}\,32^{1}/_{2}'$. *Sylvestrenhydrobromid*, $C_{10}H_{16}.2\,HBr$: monosymmetrisch; $a:b:c = 1{,}8887:1:2{,}6937$; $\beta = 73^{0}\,14'$. *Sylvestrentetrabromid*, $C_{10}H_{16}.Br_4$: monosymmetrisch; $a:b:c = 1{,}2166:1:16581$; $\beta = 46^{0}\,9'$. — *Terpinen* entsteht beim Erwärmen von Terpinhydrat mit verdünnter Schwefelsäure und bei der Inversion des Pinen mit alkoholischer Schwefelsäure; es entsteht auch beim Schütteln von Terpentinöl mit concentrirter Schwefelsäure und bildet daher einen Bestandtheil des als *Terpilen* [1]) bezeichneten Gemenges. Auch Dipenten, Phellandren und Cineol werden durch concentrirte Schwefelsäure in Terpinen übergeführt. — Zur Darstellung des *Terpinennitrits* versetzt man Terpentinöl (2 Liter) nach und nach mit concentrirter Schwefelsäure (70 g), unter Vermeidung

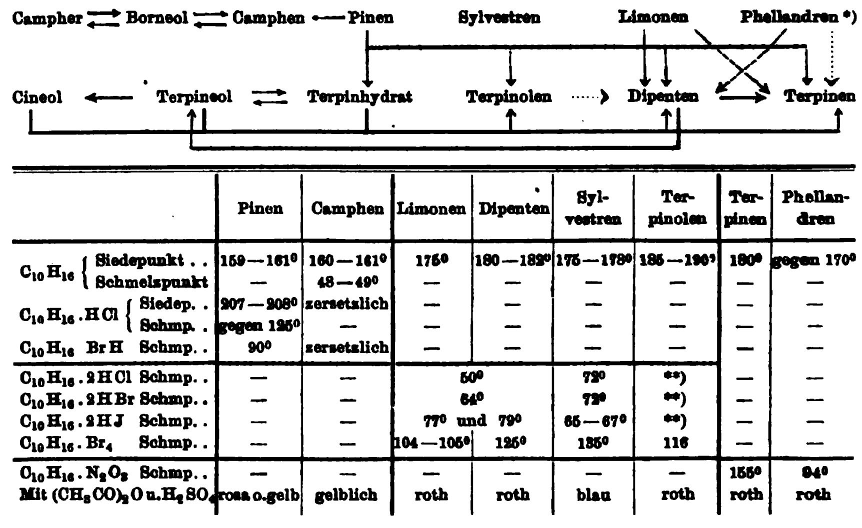
[1]) Armstrong und Tilden, JB. f. 1879, 569.

zu starker Erwärmung und unter stetem Schütteln. Nach dreitägigem Stehen wird mit Natronlauge neutralisirt und mit Wasserdampf destillirt. Das erhaltene Terpinen vom Siedepunkt 170 bis 190° (250 g) wird mit Eisessig (110 g) und Wasser (440 g) gemischt sowie mit einer Lösung von Natriumnitrit (125 g) allmählich versetzt; danach krystallisirt das *Terpinennitrit*, $C_{10}H_{16}.N_2O_3$, aus, welches gute Krystalle aus Alkohol bildet vom Schmelzpunkt 155°; es ist unlöslich in Wasser, schwer in Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigäther zu optisch inactiven Lösungen; unverändert löslich in Säuren. Brom wird von den Lösungen des Nitrits nicht entfärbt; mit Zinnchlorür und Salzsäure liefert es in alkoholischer Lösung eine mit Wasserdampf flüchtige Base. Terpinen liefert mit Halogenwasserstoffsäuren nur flüssige Producte; ob das dabei entstehende Dipentenchlorid nur einer Verunreinigung seine Entstehung verdankt, ist noch unentschieden. — Unter den Bedingungen, unter welchen Camphen aus Pinen bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure entsteht, wird aus Terpinen kein *Camphen* gebildet. — Sowohl aus *Wasserfenchelöl* als aus *Bitterfenchelöl* entsteht beim Durchschütteln mit Essigsäure und Natriumnitrit dieselbe Nitritverbindung, welche Pesci [1]) schon aus dem *Phellandren* darstellte; in beiden Oelen [2]) ist dieser Kohlenwasserstoff vorhanden. Das *Phellandrennitrit*, $C_{10}H_{16}N_2O_3$, schmilzt unter Zersetzung bei 94°; es wird durch Alkalien zerlegt; es ist linksdrehend, während Phellandren rechts dreht. In Chloroform gelöst, nimmt es kein Brom auf. — In Berührung mit Säuren wird das Phellandren tiefgreifend verändert; Bromwasserstoff wirkt in Eisessiglösung unter Bildung von *Dipenten*. Beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure entsteht *Terpinen*. — Wallach unterscheidet drei Gruppen von Terpenen; zu der ersten gehören *Pinen* und *Camphen*, welche nur 1 Mol. Halogenwasserstoffsäure binden und nur eine doppelte Kohlenstoffbindung besitzen; eine zweite Gruppe bilden *Dipenten*, *Limonen*, *Terpinolen*, *Sylvestren*, welche zwei doppelte Bindungen enthalten und deshalb Tetrabromide liefern; diese letzteren sind

---

[1]) Pesci, JB. f. 1886, 698. — [2]) Bunge, JB. f. 1869, 500.

vielleicht als Hydrocymole aufzufassen. In die dritte Gruppe werden *Phellandren* und *Terpinen* gerechnet, welche Nitrite liefern und in welchen die doppelte Bindung möglicherweise in der Seitenkette anzunehmen ist, wie folgende Tabelle lehrt:



	Pinen	Camphen	Limonen	Dipenten	Sylvestren	Terpinolen	Terpinen	Phellandren
$C_{10}H_{16}$ Siedepunkt . .	159—161°	160—161°	175°	180—182°	175—178°	185—190°	180°	gegen 170°
$C_{10}H_{16}$ Schmelzpunkt	—	48—49°	—	—	—	—	—	—
$C_{10}H_{16}.HCl$ Siedep. .	207—208°	zersetzlich	—	—	—	—	—	—
$C_{10}H_{16}.HCl$ Schmp. .	gegen 125°	—	—	—	—	—	—	—
$C_{10}H_{16}$ BrH Schmp. .	90°	zersetzlich	—	—	—	—	—	—
$C_{10}H_{16}.2HCl$ Schmp. .	—	—	50°		72°	**)	—	—
$C_{10}H_{16}.2HBr$ Schmp. .	—	—	64°		72°	**)	—	—
$C_{10}H_{16}.2HJ$ Schmp. .	—	—	77° und 79°		65—67°	**)	—	—
$C_{10}H_{16}.Br_4$ Schmp. .	—	—	104—105°	125°	135°	116	—	—
$C_{10}H_{16}.N_2O_3$ Schmp. .	—	—	—	—	—	—	155°	94°
Mit $(CH_3CO)_2O$ u. H_2SO_4	rosa o. gelb	gelblich	roth	roth	blau	roth	roth	roth

*) Die punktirten Pfeile bedeuten nicht sicher festgestellte Uebergänge. — **) Sehr wahrscheinlich identisch mit den entsprechenden Dipentenverbindungen.

Derselbe [1]) berichtete ferner in einer sechsten Abhandlung zur Kenntnifs der *Terpene* über das *Terpinennitrit* [2]), welches nun als *Terpinennitrosit* [3]) bezeichnet wird und dem die Constitution $C_{10}H_{16}(NO)ONO$ oder $C_{10}H_{15}(=NOH)ONO$ zukommt; aus demselben entstehen mit Aminen der Fettreihe Nitrolamine, zu deren Darstellung man das Terpinennitrosit in der vierfachen Menge Alkohol löst, der Lösung die Base (2 Mol.) mit möglichst wenig Wasser zusetzt und nach Eintreten der Reaction einmal aufkocht. Das durch Wasser gefällte Reactionsproduct wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, die neue Base durch Ammoniak gefällt und aus Alkohol krystallisirt. — *Terpinennitroläthylamin*, $C_{10}H_{15}(=NOH)NHC_2H_5$, Schmelzpunkt 130 bis 131°, ist wenig löslich in heifsem Wasser, leichter in warmer Natronlauge, in heifsem

[1]) Ann. Chem. 241, 315. — [2]) Siehe das vorhergehende Referat. — [3]) Vgl. Wallach, diesen JB., über Nitrosite und Nitrosate, S. 763.

Alkohol, Aether und Chloroform. Das aus ätherischer Lösung durch trockene Salzsäure gefällte *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{22}N_2O.HCl$, ein schneeweißes Pulver, ist in Alkohol und weit leichter in Wasser löslich. In wässeriger Lösung giebt es mit Essigsäure und Natriumnitrit eine *Nitrosoverbindung*, welche in Wasser unlöslich, in Natronlauge löslich ist. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 132 bis 133°. Durch Salzsäure wird das Nitrolamin gespalten und es entsteht Hydroxylamin. — *Terpinennitroldiäthylamin*, $C_{10}H_{15}(=NOH)N(C_2H_5)_2$, Schmelzpunkt 117 bis 118°, bildet ein ölförmiges Chlorhydrat. — *Terpinennitrolmethylamin*, $C_{10}H_{15}(=NOH)NHCH_3$, bildet Prismen vom Schmelzpunkt 141°, deren Chlorhydrat krystallinisch ist. — *Terpinennitroldimethylamin*, $C_{10}H_{15}(=NOH)N(CH_3)_2$, Schmelzpunkt 160 bis 161°, ist schwer löslich in Alkohol und bildet gute Krystalle. — *Terpinennitrolamylamin*, $C_{10}H_{15}(=NOH)NHC_5H_{11}$, Schmelzpunkt 118 bis 119°, löst sich in Alkohol und Aether schwieriger als die niederen Homologen; das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{16}NO.NHC_5H_{11}.HCl$, ist krystallinisch. — *Terpinennitrolpiperidin*, $C_{10}H_{16}NO.NC_5H_{10}$, Schmelzpunkt 153 bis 154°, bildet schöne Krystalle; es ist unlöslich in Alkalien; das Chlorhydrat ist ölförmig. — *Terpinennitrolamin*, $C_{10}H_{18}(NOH)NH_2$, krystallisirt aus kochendem Wasser in Nadeln, Schmelzpunkt 116 bis 118°; es ist in Alkohol, Aether und Natronlauge löslich. Das krystallinische *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{18}N_2O.HCl$, ist in Wasser leicht löslich; beim Erhitzen desselben entsteht eine naphtylaminartig riechende Verbindung, wahrscheinlich identisch mit dem Reductionsproduct des Nitrosits. — Das *Phellandrennitrit* verhält sich ganz anders als das Terpinennitrosit, jenes liefert keine Nitrolbasen mit Aminen. — Die durch Einwirkung von Salzsäure, Amylnitrit, Salpetersäure und Eisessig auf Kümmelöl, Citronenöl oder Pomeranzenschalenöl von Maissen [1]) erhaltene *Verbindung* $C_{10}H_{17}ClN_2O_4$, entsteht aus dem in jenen Oelen enthaltenen *Limonen*. Dieses geht unter Einwirkung der Salzsäure in Dipenten über und jene Verbindung wird daher auch in besserer Ausbeute direct aus dem *Dipenten*

---

[1]) Maissen, JB. f. 1883, 570.

(aus Kautschuk) erhalten; sie schmilzt bei 110 bis 111°; die Schmelztemperatur ist von der Art des Erhitzens abhängig. Mit Piperidin liefert jene Verbindung unter den oben genannten Bedingungen zwei Basen, bei welcher Reaction Salpetersäure und Salzsäure entstehen. In jenem Körper scheint demgemäfs das *Nitrosat* eines Terpens vorzuliegen.

G. Bouchardat und J. Lafont[1]) haben französisches *Terpentinöl* (9340 g) mit Schwefelsäure (467 g) behandelt und sodann mit Wasserdampf destillirt. Im Rückstand bleibt gemischt mit Polymerisationsproducten eine Verbindung $2 C_{10}H_{16} . H_2SO_4$, welche mit Wasserdämpfen wenig flüchtig ist. Durch 12stündige Einwirkung von alkoholischer Kalilauge bei 150° wird jene gespalten in flüchtige Körper und eine *Borneolschwefelsäure*, deren in kaltem Wasser wenig lösliches *Kaliumsalz*, $C_{10}H_{16}SO_4KH$, feine Blättchen bildet. — Die mit Wasserdampf übergetriebenen Producte bestehen aus dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff, dessen Drehungsvermögen sich indessen vermehrt hat; aufserdem wurde Cymol, Terpilen und wenig *Camphen* beobachtet, welches letztere indessen kein directes Umwandlungsproduct des Terpentinöls, sondern ein Spaltungsproduct obiger Schwefelsäureverbindung ist. Das erhaltene Camphen wird in der Kälte fest und ist schwach activ. — Das mit Wasserdampf nicht flüchtige Reactionsproduct zersetzt sich bei directem Erhitzen, es entsteht Wasser, Schwefligsäure, Schwefel, wenig schwach linksdrehendes Camphen, Cymol, Terpilen und ein Gemenge von rechts- und linksdrehenden Camphenolen oder Borneolen.

G. Bouchardat und J. Lafont[2]) haben gefunden, dafs das Drehungsvermögen des *Camphens*[3]), welches durch Erhitzen von Terpentinchlorhydrat mit alkoholischem Kaliumacetat auf 155 bis 170° gewonnen wird, mit der Dauer des Erhitzens abnimmt und namentlich von der Reactionstemperatur abhängt. Aufser dem Camphen entsteht eine als *Aethylborneol* bezeichnete Ver-

---

[1]) Compt. rend. 105, 1177. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 47, 488; Compt. rend. 104, 693. — [3]) Vgl. Berthelot, JB. f. 1858, 441; Riban, JB. f. 1875, 392.

bindung $C_{10}H_{16}OC_2H_5$, vom Siedepunkt 205 bis 208° (760 mm) resp. 115 bis 120° (50 mm); spec. Gewicht bei 0° = 0,9495; $(\alpha)_D = + 26{,}5°$. Dieselbe giebt mit Chlorwasserstoff bei 0° eine butterartige Masse, welche *Borneol* und Borneolchlorid enthält; erhitzt man sie mit Chlorwasserstoff auf 100°, so entsteht Chloräthyl und inactives Camphenchlorhydrat. Durch Salpetersäure wird sie zu *Campher* oxydirt; ihre Identität mit dem bekannten Aethylborneol [1]) ist noch fraglich.

J. Lafont [2]) erhielt durch wiederholtes, andauerndes Erhitzen von linksdrehendem *Camphen* (1 Thl.), aus Terpentinchlorhydrat durch Einwirkung von Kaliumacetat gewonnen, mit Eisessig (1½ Thln.) auf 150° und nachfolgende Destillation im Vacuum neben verändertem Camphen, dessen Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = -80° 37'$ auf $(\alpha)_D = -19° 53'$ vermindert ist, das bei 123 bis 137° (35 mm) siedende *Acetat*, $C_{10}H_{16}OCOCH_3$, vom spec. Gewicht $d^0 = 1{,}002$; $(\alpha)_D = + 19° 41'$. Es wird durch alkoholisches Kali in *Borneol* und Essigsäure gespalten. Das erhaltene Borneol schmilzt bei 211°; es ist rechtsdrehend $(\alpha)_D = + 14° 51'$; durch Salpetersäure wird es zu linksdrehendem *Campher*, $(\alpha)_D = -20° 2'$, vom Schmelzpunkt 175° oxydirt.

Derselbe [3]) beobachtete eine allmähliche Verminderung des Drehungsvermögens von *Citren*, als Er dasselbe mit dem 1½fachen Volum *Eisessig* auf 100° erhitzte; aus dem Reactionsproduct wurde, nach Entfernung der Essigsäure durch Wasser, neben Citren, dessen Drehungsvermögen nur geringer geworden, eine Verbindung $C_{10}H_{16}.C_2H_4O_2$, *Terpilenolacetat*, abgeschieden; der Siedepunkt des letzteren ist 140° unter 40 mm Druck, das spec. Gewicht $d^0 = 0{,}9828$, das Drehungsvermögen $(\alpha)_D = + 52° 30'$. — Durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge bei 100° auf dasselbe entsteht eine dickflüssige Verbindung $C_{10}H_{18}O$ vom Siedepunkt 126 bis 128° (40 mm), welche nach Hyacinthen riecht; $(\alpha)_D = + 32° 14'$; sie vereinigt sich mit Chlorwasserstoff zu dem Chlorhydrat des Terpilens; in Berührung mit einem Krystall des aus französischem

---

[1]) Baubigny, JB. f. 1868, 497. — [2]) Compt. rend. 104, 1717. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 48, 777.

Terpentinöl gewonnenen *Terpilenols* erstarrt sie zu dieser Verbindung. — Durch mehrmonatliches Stehen des Citrens mit Eisessig in dem angegebenen Mengenverhältnifs, Fällen mit Wasser und Destillation, erhält man neben Citren, dessen Drehungsvermögen etwas vermehrt ist, eine geringe Menge eines linksdrehenden Acetats; es entsteht dasselbe aus dem stets dem Citren beigemengten *Terebenthen*. Auch diese Resultate zeigen nach Lafont, dafs die Terpilene sich schwieriger mit Essigsäure verbinden als die Terebenthene.

Derselbe[1]) untersuchte die Einwirkung von wasserfreier *Ameisensäure* auf *Camphen*; jene (2 Thle.) wurde allmählich zu diesem (1 Thl.) zugegeben und nach längerem Stehen das Reactionsproduct durch Wasser gefällt. Durch Destillation desselben erhält man neben unverändertem Camphen eine Verbindung $C_{10}H_{16}.CH_2O_2$, vom Siedepunkt 220°; sie destillirt beinahe unzersetzt; spec. Gewicht $d^0 = 1{,}0206$. Durch gasförmigen Chlorwasserstoff wird sie in der Kälte nicht verändert; Salpetersäure oxydirt sie zu Campher. Alkoholische Kalilauge wirkt bei 100° unter Bildung von inactivem Camphenol ein. Das durch die Einwirkung von Ameisensäure auf Camphen erhaltene, homogene linksdrehende Gemisch wird beim Stehen langsam rechtsdrehend. Das Drehungsvermögen des der Reaction entgangenen Camphens ist auf — 17° 33′ vermindert; nimmt man die Einwirkung der Ameisensäure bei 100° vor, so verschwindet das Drehungsvermögen auch vollkommen. Die bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° dargestellten Formiate sind rechtsdrehend, ebenso die aus diesen gewonnenen Camphenole; die durch Oxydation aus jenen gewonnenen Campher sind linksdrehend. — Die Umwandlung des Camphens in *Campher* durch Vermittelung des Formiats verläuft günstiger als die durch directe Oxydation.

Fl. Flawitzky[2]) hat die durch Hydratation und Dehydratation aus dem rechtsdrehenden *Terpen* des russischen Terpentinöls entstehenden Körper untersucht. Das Terpen wurde durch Destillation mit Wasserdampf, durch Fractioniren, andauernde Behandlung mit trockenem Aetzkali bei höherer

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 48, 781. — [2]) Ber. 1887, 1956.

Temperatur und schliefsliche Destillation über Natrium gereinigt; es siedet bei 155,5 bis 156,5°; spec. Gewicht $d_4^0 = 0{,}8764$, $d_4^{20} = 0{,}8800$; spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 32°$; Molekularbrechung = 71,24; für $C_{10}H_{16}$, mit einer doppelten Bindung, berechnet man $10 . 4{,}86 + 16 . 1{,}29 + 2 = 71{,}24$. — Aus diesem Terpen entsteht durch Einwirkung mit alkoholischer Schwefelsäure *rechtsdrehendes Terpenhydrat*, $C_{10}H_{18}O$; zu dessen Gewinnung wurde das Terpen mit dem doppelten Gewicht von Alkohol und Schwefelsäure (3 Thle. 90 proc. Alkohol; 1 Thl. Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,64), sechs Stunden unter Umschütteln behandelt, das in Lösung Gegangene sodann durch Eiswasser gefällt. Durch fractionirte Destillation über Natrium wurde das Terpenhydrat gereinigt; es siedet bei 213,7 bis 217,7° (corr.), 760 mm, ist eine in Wasser unlösliche, mit alkoholischer Schwefelsäure mischbare, dicke Flüssigkeit von eigenthümlichem, schwachem Geruch und bitterem, brennendem Geschmack, dem spec. Gewicht $d_4^0 = 0{,}9335$, $d_4^{20} = 0{,}9189$, dem spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 48{,}4°$ und der Molekularbrechung $P(A - 1)/d = 77{,}28$. — Mit gasförmiger Salzsäure erwärmt sich das Terpenhydrat stark und es entsteht das *Dichlorhydrat*, $C_{10}H_{16} . 2\,HCl$, welches sich aus Alkohol in tafelförmigen, perlmutterglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 49,5° abscheidet. — Das obige Terpenhydrat (1 Mol.) wurde mit Essigsäureanhydrid (2 Mol.) im Rohr 18 Stunden auf 120 bis 140° erwärmt und das Reactionsproduct durch Abkühlung auf — 25° in eine krystallinische Substanz sowie *rechtsdrehendes Isoterpen*, $C_{10}H_{16}$, geschieden; das letztere, durch Destillation über Natrium gereinigt, siedet bei 178,3° (corr. 771,7 mm); spec. Gewicht $d_4^0 = 0{,}8627$, $d_4^{20} = 0{,}8480$; spec. Drehung $[\alpha]_D = + 57{,}6$; Molekularbrechung $P(A - 1)/d = 73{,}28$, woraus die Vierwerthigkeit (nach dem Vorhandensein zweier Doppelbindungen) des neuen Isoterpens folgt. Beim Einleiten von Salzsäure in dessen Eisessiglösung entsteht ein bei 29° schmelzendes *Dichlorhydrat*, $C_{10}H_{16} . 2\,HCl$; es vereinigt sich auch direct mit Salzsäure, aber ohne ein krystallinisches Monochlorhydrat zu bilden. — Das neue rechtsdrehende Isoterpen gleicht in fast allen Eigenschaften dem gleichen Körper aus Citronenöl, nur im Geruch und

Drehungsvermögen unterscheidet es sich von demselben; beide Eigenschaften sind nach Flawitzky zufällige; der Geruch ist durch minimale Verunreinigung bedingt und die künstlichen Isoterpene enthalten je nach der Darstellung mehr oder weniger inactives Terpen.

S. Levy und P. Engländer[1]) haben das aus dem *Copaïvabalsamöl* isolirte *Terpen* vom Siedepunkt 252 bis 256° der Oxydation unterworfen; das spec. Gewicht desselben bei 24° ist = 0,8978; es ist linksdrehend; Analyse und Dampfdichte entsprechen der Formel $C_{20}H_{32}$. — 100 g des Terpens wurden in kleinen Mengen zu 1200 g Schwefelsäure, dem dreifachen Volum Wasser und 800 g Kaliumdichromat zugesetzt. Die Reaction ist stürmisch, es scheidet sich das Chromoxydsalz einer organischen Säure und Harz aus; nach Vollendung der Oxydation durch andauerndes Kochen wurde jenes abfiltrirt, die Mutterlauge eingedampft und mit Aether extrahirt. Beim längeren Stehen in der Kälte setzt der Rückstand der ätherischen Lösung Krystalle ab, welche abgeprefst, durch das Baryumsalz und Krystallisiren aus Wasser gereinigt, als *asymmetrische Dimethylbernsteinsäure*, $C_6H_{10}O_4$, erkannt wurden. Diese bildet leicht verwitternde, schöne Krystalle vom Schmelzpunkt 140°; sie ist in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton leicht, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol nur schwer löslich. — Liweh bestimmte folgende krystallographische Constanten derselben; monosymmetrisch: $a : b : c = 2,0294 : 1 : 1,1909$; $\alpha = 118^0 36'$; $\beta = 95^0 16'$; $\gamma = 101^0 0'$. — Das *Baryumsalz*, $(C_6H_8O_4Ba)_2 . 5 H_2O$, bildet rectanguläre Blättchen, es ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem, es krystallisirt nach Ch. Soret monosymmetrisch: $a:b:c = 1,6006:1:1,7090$; $\beta = 97^0 26'$. — Das *Calciumsalz*, $C_6H_8O_4Ca . H_2O$, scheidet sich beim Erwärmen der mit Chlorcalcium versetzten Lösung des Ammoniaksalzes aus in kleinen Blättchen; es ist in Wasser schwer löslich; das Krystallwasser entweicht bei 210°. — Das *Silbersalz*, $C_6H_8O_4Ag_2$, ist schwer löslich und beständig. — Das *neutrale Natriumsalz*, $C_6H_8O_4Na . 11 H_2O$, bildet seideglänzende

[1]) Ann. Chem. 242, 149.

Nadeln, die an der Luft verwittern. — Das *saure Natriumsalz*, $(C_6H_9O_4Na)_2 . 7H_2O$, besteht aus gut ausgebildeten, bei 130° wasserfreien Krystallen; sie sind nach Soret monosymmetrisch: $a:b:c = 1,83653:1:4,18006$; $\beta = 90° 43'$. — Das *neutrale Ammonsalz*, $C_6H_8O_4(NH_4)_2$, bildet leicht lösliche Nadeln. — Das *saure Ammonsalz*, $C_6H_9O_4NH_4$, bildet ebenfalls feine Nadeln. Eisenchlorid giebt mit dem Natriumsalz einen braunen, Bleinitrat einen weißen Niederschlag. — *Dimethylbernsteinsäure-Dimethyläther*, $C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$, destillirt bei 215°; sein spec. Gewicht bei 17° ist 0,9976. — Beim Destilliren liefert die Säure das *Dimethylbernsteinsäureanhydrid*, $C_6H_8O_3$, welches mit dem Schmelzpunkt 29° aus Benzol krystallisirt und mit Wasser die Säure regenerirt. — Beim Erhitzen des Anhydrids (1 Mol.) mit Phenylhydrazin (1 Mol), auf 110 bis 140° entsteht *Dimethylsuccinylphenylhydrazin*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, welches aus Alkohol in kleinen Tafeln vom Schmelzpunkt 131 bis 132° krystallisirt; dieselben sind nach Le Royer monosymmetrisch: $a:b:c = 1,05521:1:0,82996$; $\beta = 99° 57'$; ferner schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Chloroform und Benzol; in Wasser und Aether dagegen unlöslich. Mit salpetriger Säure giebt das Hydrazin eine Verbindung vom Schmelzpunkt 75 bis 76°. — Das Anhydrid liefert im Ammoniakstrom erhitzt das *Dimethylbernsteinsäureimid*, $C_6H_9O_2N$, welches aus Wasser in dünnen, monosymmetrischen Blättchen vom Schmelzpunkt 106° krystallisirt; $a:b:c = 2,06825:1:3,26635$; $\beta = 92° 6'$. — Das durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Anhydrid dargestellte *Dimethylbernsteinsäurechlorid*, $C_6H_8Cl_2O_2$, destillirt bei 190 bis 193°. — Die Einwirkung von Brom auf die Säure führte zu keinem Resultat. — Die beschriebene Dimethylbernsteinsäure ist identisch mit der Säure Pinner's[1]) und der von Leuckart[2]) aus Natriummalonsäureäther und Bromisobuttersäureäther gewonnenen Säure. Die Wiederholung dieser letzten Reaction bestätigte jene Beobachtungen gegenüber den Angaben von Tate[3]). — Aus dem oben erwähnten Chromsalz wurde eine Säure

---

[1]) JB. f. 1882, 755. — [2]) JB. f. 1885, 1402. — [3]) Dissertation, Würzburg 1879.

($C_{12}H_{18}O_6$?), abgeschieden, aber nicht in krystallisirtem Zustand erhalten.

A. Renard[1]) gewann durch Destillation des *Colophoniums* ein Oel, welches durch wiederholtes Waschen mit Natronlauge, Wasser und durch Destillation gereinigt, der Hauptmenge nach aus *Diterebentyl*, $C_{20}H_{30}$, besteht. Dieses giebt mit Natronlauge leicht Emulsionen und mufs deshalb zur Reinigung in kochende Natronlauge eingegossen werden. Es ist ein farbloses Oel vom Siedepunkt 343 bis 346° und dem spec. Gewicht $d^{18} = 0{,}9688$. Rotationsvermögen für Natriumlicht (10 cm) = + 59°; Brechungsindex = 1,53; es nimmt an der Luft Sauerstoff auf und verwandelt sich in einen klebrigen Firnifs. Die Oxydation mit Chromsäure und Essigsäure lieferte Kohlensäure und Kohlenoxyd (?); mit Kaliumpermanganat entstanden auch niedere Fettsäuren. Durch die Einwirkung von rauchender Salpetersäure unter Abkühlung erhält man ein *Trinitroderivat*, $C_{20}H_{27}(NO_2)_3$, ein gelbes, in Alkohol und Aether lösliches Pulver. In ätherischer Lösung vereinigt sich Chlorwasserstoff mit Diterebentyl zu einem *Chlorhydrat*, $(C_{20}H_{30})_2 \cdot HCl$. Brom wirkt in Schwefelkohlenstofflösung bei — 10° unter Bildung eines *Bromids*, $C_{20}H_{30}Br_2$, welches sich beim Verdampfen der Lösung unter Verlust von Bromwasserstoff zersetzt. Bei Gegenwart von Wasser wirkt Brom unter Bildung eines *Hexabromids*, $C_{20}H_{24}Br_6$, welches bei 100° schmilzt, in Alkohol und Aether löslich ist und eine braune, amorphe Masse bildet. — Durch allmähliche Mischung des Diterebentyls mit Schwefelsäure und nachherige Behandlung mit Wasser erhält man neben einem neuen Kohlenwasserstoff die Lösung einer *Diterebentylsulfosäure*, $C_{20}H_{29}(SO_3H)$, deren *Ammoniumsalz* nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Chlornatrium aus der Lösung gefällt wird; es bildet gelbe Flocken; die aus demselben abgeschiedene Säure ist eine braunschwarze Masse, löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Petroläther. Die Lösungen fluoresciren braungrün. Die *Baryum*-, *Calcium*-, *Kupfer*- und *Bleisalze*, $(C_{20}H_{29}SO_3)_2Ba$ (resp. Ca, Cu, Pb), durch

---

[1]) Compt. rend. 105, 865.

doppelte Umsetzung erhalten, sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Friedel und Crafts[1]) untersuchten die durch Aluminiumchlorid vermittelte Einwirkung von Methylenchlorid auf Benzol und Homologe. — *Benzol* (250 g), *Methylenchlorid* (90 g) und *Aluminiumchlorid* (47 g) wurden am Rückflufskühler erwärmt; die eintretende heftige Reaction wurde durch Abkühlen gemäfsigt und zur Vollendung derselben noch 10 g Aluminiumchlorid zugefügt; die entwickelte Salzsäure entsprach 66 g Methylenchlorid; das Reactionsproduct lieferte destillirt neben wenig Toluol *Diphenylmethan* (30 g) und *Anthracen*; aus denselben wurde reines *Anthrachinon* vom Schmelzpunkt 286,5° dargestellt. Die Bildung des Anthracens an Stelle von Anthracenhydrür bedingt gleichzeitige Entstehung von Chlormethyl, welches mit Benzol und Aluminiumchlorid zum Toluol führt. — Auf gleiche Weise erhält man aus *Toluol* (250 g), *Methylenchlorid* (90 g) und Aluminiumchlorid (35 g), welchen im Verlauf der Operation noch zweimal je 12 g Aluminiumchlorid zugegeben wurden, neben wenig *Xylol*, *Ditolylmethan*[2]) vom Siedepunkt 280 bis 290° und *Dimethylanthracen* vom Schmelzpunkt 231 bis 232°; oxydirt giebt das letztere ein *Chinon* vom Schmelzpunkt 160°, welches sich in Schwefelsäure mit orangegelber Farbe löst. Das *Dimethylanthracen* scheint identisch zu sein mit dem aus Steinkohlentheer erhaltenen Kohlenwasserstoff[3]). — Das entstehende Xylol gab mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt Terephtalsäure neben Isophtalsäure, es ist also ein Gemenge von p- und m-Xylol; aufserdem scheint ein Theil des Kohlenwasserstoffs dabei vollkommen zerstört zu werden, er also auch o-Xylol zu enthalten. — Aus *m-Xylol*, *Methylenchlorid* und Aluminiumchlorid wurde ein *Tetramethylanthracen*, $C_{14}H_6(CH_3)_4$, vom Schmelzpunkt 162 bis 163° erhalten, welches durch Krystallisation aus Benzol und durch eine in dunkelrothen, sternförmigen Aggregaten sich ausscheidende Pikrinsäureverbindung gereinigt wurde. Es löst

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 11, 263. — [2]) JB. f. 1879, 378. — [3]) JB. f. 1877, 386.

sich mit gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Mit Chromsäure oxydirt, liefert es ein *Chinon* vom Schmelzpunkt 204°, welches aus Alkohol in gelblichen kleinen Prismen krystallisirt. — Aus *Pseudocumol* entsteht in gleicher Weise *Durol* und ein zwischen 400 und 420° destillirendes Gemisch von Kohlenwasserstoffen, welche, durch Krystallisation aus Benzol und Chloroform gereinigt, bei 165, 220 und 290° schmelzen. Der erste Kohlenwasserstoff scheint identisch zu sein mit dem vorerwähnten *Tetramethylanthracen*; der bei 220° schmelzende ist ein *Hexamethylanthracen*, $C_{14}H_4(CH_3)_6$; dasselbe giebt mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung ein Pikrat in braunrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 203°. In Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff mit rother Farbe, welche nach einiger Zeit in Braun, dann in Weifs übergeht bei Aufnahme von Wasser. Der bei 290° schmelzende Kohlenwasserstoff, $C_{18}H_{16}$, ist beinahe unlöslich in Petroläther und wenig löslich in kaltem Chloroform; er löst sich mit orangegelber Farbe in Schwefelsäure, eine Pikrinsäureverbindung desselben war nicht zu erhalten. Mit Chromsäure in Eisessiglösung oxydirt, giebt er ein Chinon, $C_{18}H_{16}O_2$, in gelblichen Nadeln, welche sehr wenig in Alkohol löslich sind, bei 325° schmelzen und unzersetzt sublimiren. In Schwefelkohlenstoff gelöst, nimmt der Kohlenwasserstoff Brom auf und es spaltet sich bald Bromwasserstoff ab; dabei entsteht neben einem *Monobromid*, $C_{18}H_{15}Br$, vom Schmelzpunkt 175° das *Dibromid*, $C_{18}H_{14}Br_2$ ($C_{18}H_{16}Br_2$?), vom Schmelzpunkt 265°, jenes ist leichter in Alkohol löslich als dieses.

Leitet man nach R. Varet und G. Vienne[1]) 50 Stunden lang *Aethylen* durch *Benzol* (200 g), bei Gegenwart von *Aluminiumchlorid*, indem man anfangs erwärmt, so entsteht *Styrol*, *Diphenyläthan und Dibenzyl*, welche durch Destillation getrennt werden; die Mengen der genannten Körper verhalten sich wie 80 : 15 : 5.

L. Roux[2]) hat seine schon früher theilweise veröffentlichten[3])

---

[1]) Compt. rend. 104, 1375; Bull. soc. chim. [2] 47, 917. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 12, 289 bis 358. — [3]) JB. f. 1883, 574; f. 1884, 559.

Untersuchungen über Synthesen mit Aluminiumchlorid in der Naphtalinreihe zusammengefafst. — Die Darstellung von Methylnaphtalin mit Chlor-, Brom- und Jodmethyl nebst Aluminiumchlorid im offenen Gefäfs gelingt nicht; dagegen erhält man aus *Naphtalin* (300 g), *Aethylenbromid* (150 g) und Aluminiumchlorid neben Hydrüren des Dinaphtyls [1]) Dinaphtyl sowie *Dinaphtylnaphtalin*, $C_{10}H_6(C_{10}H_7)_2$(?), in gelblichweifsen, sublimirbaren Schuppen, welche gegen 300° schmelzen; aufserdem als Hauptreactionsproduct ein Gemisch der beiden *Methylnaphtaline*. — *Aethylnaphtalin* [2]) läfst sich vortheilhafter mit Jodäthyl als mit Chloräthyl darstellen; es entsteht dann neben wenig α- viel β-Aethylnaphtalin, wie die Oxydation des Kohlenwasserstoffs zu den entsprechenden Carbonsäuren erwies. — Durch die Einwirkung von *Aethylen* auf Naphtalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht das Aethylnaphtalin nicht. — Aus Propylbromid und Naphtalin entsteht *β-Isopropylnaphtalin* [3]) in weitaus vorwiegender Menge, wie die Oxydation zu β-Naphtoësäure erkennen liefs. — Das aus Amylchlorid, Naphtalin und Aluminiumchlorid sich bildende *Amylnaphtalin* [4]) besteht ebenfalls hauptsächlich aus dem β-Derivat; es ist nicht identisch mit einem der bekannten Amylnaphtaline [5]). — Durch die Einwirkung von Aluminiumchlorid (20 g) auf ein erwärmtes Gemenge von Naphtalin (250 g) und Essigsäureanhydrid erhält man ein Gemenge von α- und *β-Naphtylmethylketon*. — Erwärmt man Naphtalin (250 g), *Benzoylchlorid* (100 g) und Chlorzink (50 g) auf 125°, so entsteht als Hauptproduct *α-Naphtylphenylketon* [6]), welches aus Alkohol vor dem β-Derivat auskrystallisirt. Das *β-Naphtylphenylketon* [6]) erscheint als Hauptproduct bei dem allmählichen Eintragen von Aluminiumchlorid (30 g), in das auf 150° erwärmte Gemenge von Naphtalin (250 g) und Benzoylchlorid (100 g); beim Reinigen desselben durch Krystallisation aus Alkohol bleibt das α-Derivat in der Mutterlauge. — Die *Pikrate* des α- und *β-Monobromnaphtalins* bilden feine, citronengelbe Nadeln, welche bei 134 bis 135° resp. 79° schmel-

[1]) Friedel, Compt. rend. 100, 692. — [2]) Marchetti, JB. f. 1881, 366. — [3]) Roux, JB. f. 1884, 559. — [4]) JB. f. 1884, 559. — [5]) Paternò, JB. f. 1882, 979; Leone, JB. f. 1882, 432. — [6]) JB. f. 1883, 574.

zen. — *α-Monojodnaphtalin*, $C_{10}H_7J$, gewonnen durch Einwirkung von Jod auf Quecksilberdinaphtyl, ist eine gelbe Flüssigkeit vom Siedepunkt 305°; die *Pikrinsäureverbindung* desselben, welche goldgelbe Nadeln bildet, schmilzt bei 127°.

P. Adam [1]) hat *Aluminiumchloridsynthesen* mit *Diphenyl* ausgeführt. — Läfst man durch geschmolzenes *Diphenyl* (15 Thle.) und Aluminiumchlorid (1 Thl.), *Methylenchlorid* (10 Thle.) hindurchstreichen, so entsteht *Fluoren* [2]). Bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff findet keine Reaction statt. — Fügt man zu Aluminiumchlorid (150 g), ein Gemenge von *Diphenyl* (150 g), *Carbonylchlorid* (100 g) und Schwefelkohlenstoff (200 g), ohne zu erwärmen, so entsteht *Diphenyldiphenylketon*, $(C_6H_5C_6H_4)_2CO$, welches aus Aceton in weifsen Nadeln krystallisirt und bei 229° schmilzt; es wird durch Salpetersäure nicht, durch Brom nur schwer angegriffen. Durch Natriumamalgam wird es reducirt zu *Diphenylbenzhydrol*, $(C_6H_5{-}C_6H_4)_2CHOH$, vom Schmelzpunkt 151°. — Auf gleiche Weise entsteht aus *Diphenyl* und *Acetylchlorid* ein *Diphenylacetyl*, $C_6H_5C_6H_4{-}COCH_3$, welches sich aus Aceton in biegsamen, perlmutterglänzenden Krystallen ausscheidet; es schmilzt bei 121°, siedet bei 325 bis 327°, ist leicht löslich in Alkohol oder Aceton und riecht wie Acetophenon. — Durch die Einwirkung von Chlormethyl auf Diphenyl und Aluminiumchlorid entstehen verschiedene Methylderivate; Aethylchlorid, Aethylen oder am besten *Aethylbromid* wirkt unter Bildung von *Aethyldiphenyl*, $C_6H_5{-}C_6H_4{-}C_2H_5$, das bei 283 bis 284° (763 mm) resp. 286 bis 288° (774 mm) siedet; das aus diesem durch die Einwirkung von Brom bei 180° entstehende, in Alkohol unlösliche *Monobromid* verliert Bromwasserstoff beim Erhitzen auf 320° oder beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge und es entsteht *Phenylstyrol*, $C_6H_5{-}C_6H_4C_2H_3$, vom Siedepunkt 320°. — *Diäthyldiphenyl*, $C_{12}H_8(C_2H_5)_2$, (Siedepunkt 304 bis 310°), wird auf gleiche Weise in ein Bromid und einen Kohlenwasserstoff, letzteren vom Siedepunkt 325 bis 330°, übergeführt.

Nach A. F. Hollemann [3]) wird *Phenylacetylen* [4]) besser als

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 47, 686. — [2]) JB. f. 1878, 819. — [3]) Ber. 1887, 3080. — [4]) JB. f. 1870, 559.

nach früheren Methoden gewonnen durch andauerndes Kochen von *Monobromstyrol* mit concentrirtem alkoholischem Kali unter Zusatz von gepulvertem Aetzkali; aus 2 g Monobromstyrol entstehen 1,25 g Kupferphenylacetylen. Auch durch langsame Destillation von Phenylpropiolsäure (10 g) mit der doppelten Menge Phenol erhält man Phenylacetylen (2,5 g); bei Gegenwart von Wasser entstehen bei diesem Verfahren erhebliche Mengen von Acetophenon. — *Monojodphenylacetylen*, $C_6H_5C{\equiv}CJ$, entsteht wie die analogen Jodverbindungen [1]) der aliphatischen Acetylenverbindungen; es ist eine braungelbe Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch, welche mit ammoniakalischer Silberlösung Phenylacetylensilber giebt. Beim Erhitzen zersetzt es sich. — *Diphenyldiacetylen* nach v. Baeyer und Landsberg [2]) dargestellt, wird am besten durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer oder essigsaurer Lösung gereinigt; es schmilzt bei 88°. In alkoholischer Lösung mit Natrium behandelt, entsteht aus ihm Phenylacetylen, analog der Umwandlung von Diacetylendicarbonsäure in Propionsäure. Diphenyldiacetylen (1 Mol.), giebt mit Brom (2 Mol.), in Aether oder Eisessig gelöst zwei Verbindungen, welche aus Aether neben einander in prismatischen kleinen Krystallen vom Schmelzpunkt 173° und gröfseren Krystallen vom Schmelzpunkt 149 bis 153° krystallisiren. In den ersteren scheint nach einer Brombestimmung ein *Tetrabromadditionsproduct*, in den letzteren eine *Verbindung* $C_{16}H_{10}Br_2 \cdot C_{16}H_{10}Br_4$, vorzuliegen.

W. Roser [3]) theilte in einer Arbeit über *Indonaphten* mit, dafs *Dibromzimmtsäure* durch concentrirte Schwefelsäure in *Phenylendibromacetylenketon* oder *Dibromketoïndonaphten*, $C_6H_4(-CBr{=}CBr-CO-)$, verwandelt werde; die Dibromzimmtsäure schmilzt bei 100°; das in orangegelben Nadeln krystallisirende Keton bei 123°. Es entspricht in allen Eigenschaften dem Phenylendichloracetylenketon [4]). Mit Hydroxylamin giebt es ein *Oxim*, $C_6H_4[-CBr{=}CBr-C(NOH)-]$, in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 195°;

---

[1]) JB. f. 1885, 1401. — [2]) JB. f. 1882, 419. — [3]) Ber. 1887, 1273. — [4]) Zincke und Frölich, dieser JB.: Chinone.

mit Anilin ein *Anilid*, $C_6H_4[-C(NHC_6H_5)=CBr_2-CO-]$, in hellrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 170°; es ist löslich in Alkalien und wird unverändert durch Säuren gefällt. Beim Kochen mit diesen geht es in eine weiße Verbindung über. — Das Keton vereinigt sich mit Brom zu dem in schönen Prismen vom Schmelzpunkt 124° krystallisirenden *Phenylendibromacetylenketondibromid* oder *Tetrabromketohydrindonaphten*, $C_6H_4(-CO-CBr_2-CBr_2-)$. Beim Kochen mit Alkohol spaltet das Tetrabromid Brom ab und es wird Dibromketoïndonaphten zurückgebildet.

Derselbe [1]) hat die durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf *Benzylacetessigäther* entstehende Säure $C_{11}H_{10}O_2$, welche von Pechmann [2]) als *Dihydronaphtoësäure* bezeichnete, als *γ-Methylindonaphten-β-carbonsäure* erkannt; sie entsteht nach der Gleichung: $C_6H_5-CH_2-CH(COOH)-CO-CH_3-H_2O = C_6H_4=[-CH_2-C(COOH)=C(CH_3)-]$; sie krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 200°. — Durch Natriumamalgam wird sie zu der bei 80° schmelzenden *α-Methylhydrindonaphten-β-carbonsäure*, $C_6H_4=[-CH_2-CH(COOH)-CH(CH_3)-]$, reducirt. — In Chloroform löst sich die Methylindonaphtencarbonsäure auf Zusatz von einem Molekül Brom auf; das Additionsproduct ist unbeständig, es geht unter Bromwasserstoffabspaltung über in die *α-Methyl-α-monobromindonaphten-β-carbonsäure*, $C_6H_4=[-C(CH_3,Br)-C(COOH)=CH-]$, welche in Nadeln vom Schmelzpunkt 245° aus Alkohol krystallisirt. Der aus Methylindonaphtencarbonsäure durch Destillation mit Natronkalk entstehende Kohlenwasserstoff (*Dihydronaphtalin*) ist als *γ-Methylindonaphten*, $C_6H_4=[-CH_2-CH=C(CH_3)-]$, aufzufassen. Die Bildung der Indonaphtenderivate aus Benzylacetessigäther entspricht vollkommen der Synthese der Cumaronderivate [3]) aus Phenoxylacetessigäther.

E. Bamberger und M. Philip [4]) haben die Constitution des *Acenaphtens* [5]) und der *Naphtalsäure* [6]) aufgeklärt. Von der letzteren wusste man, daß eines ihrer Carboxyle in der α-Stellung stehe, da sie durch Acenaphten hindurch aus α-Aethylnaphtalin

[1]) Ber. 1887, 1574. — [2]) J. Pechmann, JB. f. 1883, 1218. — [3]) Hantzsch, JB. f. 1886, 1418. — [4]) Ber. 1887, 237. — [5]) Behr u. van Dorp, JB. f. 1874, 410. — [6]) JB. f. 1874, 661; Terisse, 1885, 1286 f.

entsteht. Wegen ihrer Eigenschaften betrachtete man sie als Orthoderivat. Die Beobachtung, daſs die Amidonaphtoësäure[1] $C_{10}H_6(NH_2)_{[1]}(COOH)_{[8]}$, bei welcher die Stellung der Atomgruppen als *Peristellung* bezeichnet wird, sich wie ein Orthoderivat verhalte, — sie geht leicht durch Wasserabspaltung in Naphtostyril über —, lieſs die Frage aufwerfen, ob Acenaphten und die Naphtalsäure nicht auch Periderivate seien, wie es die Formeln: $C_{10}H_6(COOH_{[1]}COOH_{[8]})$ und $C_{10}H_6(-CH_{2[1]}-CH_{2[8]}-)$ ausdrücken; die Frage wurde durch die Synthese der letzteren aus Amidonaphtoësäure, $C_{10}H_6(NH_{2[1]}, COOH_{[8]})$, bejaht. — *α-Naphtonitril* wurde aus α-Diazonaphtalinchlorid gewonnen, die Ausbeute ist gut. Die Verseifung des Nitrils durch Erhitzen mit Schwefelsäure gelingt nicht leicht, da hierbei Sulfosäuren und *α-Naphtoëamid* entstehen; das letztere bildet, aus Alkohol krystallisirt, atlasglänzende, monosymmetrische Tafeln vom Schmelzpunkt 202°. Durch Erhitzen des Naphtonitrils (12 g) mit alkoholischem Natron (7,5 g NaOH; 55 ccm 90procentiger Alkohol) auf 160° wird jenes glatt verseift. — Das Nitrirungsproduct der α-Naphtoësäure wurde mit Eisensulfat reducirt, und das Gemenge der beiden salzsauren Amidonaphtoësäuren durch Salzsäure gefällt. Beim Aufkochen mit Wasser wird die farblose Lösung der Chlorhydrate gelb und das *Naphtostyril* vom Schmelzpunkt 178° scheidet sich beim Erkalten aus. In kochender Natronlauge löst sich dasselbe und durch Salzsäure wird aus der erkalteten Lösung das Chlorhydrat der Peri-*Amidonaphtoësäure* gefällt. — Dieses Chlorhydrat (5,6 g) wurde mit krystallisirter Soda (7,2 g) und Natriumnitrit (1,9 g) in kaltem Wasser gelöst, und zu einer verdünnten Schwefelsäure (2,5 g) tropfenweise unter Eiskühlung zugegeben. Die erhaltene Diazosalzlösung wird nach kurzem Stehen in eine siedende Lösung von Kupfersulfat (6,4 g) und Cyankalium (7 g) eingetropft, wobei auf jeden Tropfen ein sofort wieder verschwindender, röthlicher Niederschlag entsteht. Durch sechsstündiges Kochen wurde die Reaction beendet, der auf Zusatz von Salzsäure entstehende braune, flockige Niederschlag mit Kalilauge

---

[1] Ekstrand, JB. f. 1885, 1539.

bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung gekocht, sodann die dunkelrothbraune Lösung mit Essigsäure und wenig Salz gefällt und die ausgeschiedenen braunen Flocken mit Ammoniak gekocht; es scheidet sich dann *Naphtalimid* ab. Das Filtrat der Flocken giebt auf Zusatz von weiteren Mengen Salzsäure beim Stehen eine Ausscheidung von *Naphtalsäure*; diese wurde durch ihren Schmelzpunkt, ihr Imid, ihre Reaction mit Resorcin und ihr schwer lösliches Baryumsalz identificirt.

F. Quincke[1]) berichtete über eine Untersuchung des *Acenaphtens*, dessen Schmelzpunkt nach Ihm bei 95°, dessen Siedepunkt bei 277,5° liegt. — Eine Lösung des Kohlenwasserstoffs in Eisessig giebt beim Eintragen in abgerauchte Salpetersäure ein *Mononitroacenaphten*, $C_{12}H_9(NO_2)$, welches, durch Krystallisiren aus Ligroïn gereinigt, gelbe verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 102° bildet. Mit Zinn und Salzsäure reducirt, liefert dasselbe ein mit Wasserdampf flüchtiges *Monoamidoacenaphten*, $C_{12}H_9NH_2$, das bei 96° schmilzt und ein weifser, asbestartiger Körper ist, der sich an der Luft violett färbt. Die concentrirte wässerige Lösung giebt mit Salzsäure versetzt ein krystallinisches *Chlorhydrat*, welches mit Platinchlorid und Zinnchlorid schöne Doppelsalze bildet. Aus dem Mononitroacenaphten entsteht durch Oxydation mit dem Chromsäuregemisch eine Säure.

C. Graebe[2]) theilte über von Ihm veranlafste Versuche mit, die Constitution des *Acenaphtens*, $C_{10}H_6(-CH_{2[1]}-CH_{2[8]}-)$, zu beweisen; für jene Formel sprach die Synthese des Acenaphtens aus α-Aethylnaphtalin, wenn man daneben berücksichtigte, dafs Aethylbenzol keine analoge Umwandlung erleidet, also eine durch nur einen Benzolkern vermittelte „Ringschliefsung" nicht wohl stattfinden konnte. — Durch Erhitzen des *Naphtalimids* mit Zinkstaub wurde eine Base erhalten. — Bei der Oxydation des Acenaphtens entsteht neben Naphtalsäure[3]) eine Verbindung $C_{24}H_{14}O_2$ (?), vom Schmelzpunkt 260°, welche sich am besten in Chloroform löst. Sie sublimirt in dem Alizarin ähnlichen Nadeln, welche

---

1) Ber. 1887, 609. — 2) Ber. 1887, 657, 1220. — 3) JB. f. 1874, 661; f. 1885, 1286 f.

bei 269° schmelzen. — Durch Oxydation des in Eisessig gelösten Acenaphtens mit Chromsäure entsteht eine aus diesem in gelblichrothen Nadeln krystallisirende, bei 230° schmelzende Verbindung $C_{10}H_6(CO)_2$. Durch Kaliumpermanganat wird sie zu Naphtalsäure oxydirt, durch Erhitzen mit Schwefligsäure im Rohr wird sie reducirt.

K. Heumann und J. Wiernik[1]) wurden durch die Frage: wie viele Phenylreste amidirt oder hydroxylirt in das Aethan eingeführt werden müssen, damit das Product den Charakter einer Leukoverbindung besitze, damit es oxydirt einen Farbstoff liefere, zu folgenden Beobachtungen geführt. — *p-Diamidodibenzyl*[2]) giebt mit den verschiedensten Oxydationsmitteln keinen wirklichen Farbstoff; auch das *Tetramethyldiamidodibenzyl* liefert, entgegen der Beobachtung von Schoop[3]), keinen Farbstoff bei der Oxydation. Der Versuch, jene Base durch Einwirkung von Jodmethyl auf p-Diamidodibenzyl zu erhalten, führte zu dem *Jodmethylat des Tetramethyldiamidodibenzyls*, $[-CH_2-C_6H_4N(CH_3)_2]_2 . CH_3J$, welches aus siedendem Alkohol in grofsen, gelbbraunen Nadeln krystallisirt. Durch Erhitzen mit Salzsäure konnte dasselbe nicht in obige Base verwandelt werden. Die letztere wurde nach den Angaben Schoop's[4]) dargestellt, aber die feste Base aus dem Reactionsproduct nicht durch Destillation mit Wasserdampf, sondern durch Abkühlen abgeschieden. — Durch Diazotiren und Kochen mit Wasser wurde aus *p-Diamidodibenzyl* das bei 189° schmelzende, aus Wasser in seidenglänzenden Nadeln krystallisirende *p-Dioxydibenzyl*[5]) dargestellt. Auch dieses geht durch Oxydation nicht in einen Farbstoff über; ferner scheint das Diphenoläthan[6]) keinen solchen zu liefern. Die symmetrische Einführung zweier hydroxylirter oder amidirter Phenylgruppen in das Aethan genügt danach nicht zur Erzeugung einer Leukoverbindung.

Die Mittheilung von H. Griepentrog[7]) über die Gewinnung

---

[1]) Ber. 1887, 909. — [2]) Stelling u. Fittig, JB. f. 1866, 548. — [3]) JB. f. 1880, 832. — [4]) JB. f. 1880, 532. — [5]) Kade, JB. f. 1874, 681. — [6]) JB. f. 1878, 591. — [7]) Ann. Chem. 242, 329.

von Triphenylmethan und homologer Kohlenwasserstoffe wurde schon an anderer Stelle früher veröffentlicht [1].

Nach Golenkin [2] entsteht durch allmähliches Erhitzen von *Triphenylmethan* (1 g) mit Jodwasserstoffsäure (15 ccm, spec. Gewicht 2,02) und rothem Phosphor (0,5 g) auf 100 bis 280° unter wiederholtem Oeffnen der Röhre ein Gemenge von *Benzol* und *Toluol*.

Th. Zincke [3] discutirte eingehend die Constitution des aus *Styrolenalkohol* und *Phenylacetaldehyd* [4] entstehenden Kohlenwasserstoffs, $C_{16}H_{12}$; Er fafst ihn jetzt als *β-Phenylnaphtalin* auf, dessen Bildung in ähnlicher Weise verläuft, wie die des α-Naphtols aus Phenylisocrotonsäure [5]; als Zwischenproduct wird in jenem Fall die Entstehung eines *Diphenylisocrotonaldehyds*, C_6H_5–CH=CH–CH(C_6H_5)–CHO, oder eines Aldehyds, C_6H_5CH=CH –C_6H_4–CH_2–CHO, angenommen, bei welchem durch Wasseraustritt die Ringschliefsung und damit die Bildung des β-Phenylnaphtalins, C_6H_4=[–CH=CH–C(C_6H_5)=CH–], zu Stande kommen würde. Das Chinon, $C_{16}H_{10}O_2$, ist dann als *β-Phenylnaphtochinon*, C_6H_4 =[–CO–CH–C(C_6H_5)–CO–], aufzufassen; das Oxychinon, $C_{16}H_{10}O_3$, hat die Constitution eines *β-Phenyloxynaphtochinons*, C_6H_5=[–CO –C(OH)–C(C_6H_5)–CO–]; die als *Oximidochinon* bezeichnete Verbindung wird nun als *β-Phenylamidonaphtochinon*, C_6H_4=[–CO –C(NH_2)=C(C_6H_5)–CO–], und werden analog die anderen Aminderivate aufgefafst. Das Phenylnaphtochinon ist in seinem Verhalten das Analogon des α-Naphtochinons. — Die früher als Diacetat des Oximidochinons beschriebene Verbindung enthält wahrscheinlich nur eine Acetylgruppe. — Das Verhalten des Chinons bei der Oxydation, die Entstehung der Phenylglyoxyl-o-carbonsäure aus demselbem ist mit der Auffassung desselben als Phenylnaphtalinderivat im Einklang; auch die Menge der aus dem Chinon bei der Oxydation entstehenden Benzoësäure entspricht nach neueren Versuchen jener Formel, es entsteht nämlich nur 1 Mol. derselben. — Die erhaltene *Phenylglyoxyl-o-carbonsäure* schmilzt

---

[1] JB. f. 1886, 614. — [2] Ber. (Ausz.) 1887, 285. — [3] Ann. Chem. 240, 137. — [4] Zincke und Breuer, JB. f. 1884, 563. — [5] Fittig und Erdmann, JB. f. 1883, 940.

gegen 140° (die frühere Angabe 177 bis 197° beruht auf einem Irrthum), sie ist mithin identisch mit der Säure Scherk's[1]. — Die Frage, ob das *β-Phenylnaphtalin* mit den aus Chrysen oder aus Naphtalin und Brombenzol dargestellten Kohlenwasserstoffen identisch ist, konnte noch nicht entschieden werden. Die Versuche zur *Synthese* des Phenylnaphtalins aus β-Jodnaphtalin und Brom- oder Chlorbenzol mit Natrium, aus β-Jodnaphtalin und Quecksilberdiphenyl waren ohne Erfolg. — Auch Versuche von A. Weltner, eine *Diphenylisocrotonsäure* aus Phenylbernsteinsäure und Benzaldehyd zu erhalten und weiterhin aus dieser Phenyl-α-naphtol zu gewinnen, führten zu keinem Resultat; ebenso wenig hatten Versuche Erfolg, Phenylacetaldehyd mit Phenylessigsäure zu einer Diphenylisocrotonsäure, oder mit Aldehyd oder Aceton zu condensiren.

Die interessante Arbeit von E. Bamberger und M. Philip[2], welche über die Constitution des *Pyrens* Aufklärung brachte, ist[3] jetzt im Zusammenhange veröffentlicht worden. — Nach der Aufklärung der Constitution der Naphtalsäure[4] ist diejenige des Pyrens und seiner nächsten Derivate durch folgende Formeln auszudrücken: Pyren, $C_{10}H_4(C_3H_3, C_3H_3)$; *Pyrenchinon*, $C_{10}H_4(C_2H_2CO, C_2H_2CO)$; *Pyrensäure*, $C_{10}H_4(C_2H_2CO)(COOH)_2$; *Pyrenketon*, $C_{10}H_6(C_2H_2CO)$. Die dreiwerthigen Atomgruppen (C_3H_3) greifen in der Peristellung im Naphtalin ein und sind noch unter sich gebunden; die Stellung des Sauerstoffatoms in den Atomgruppen (C_2H_2CO) ist noch nicht festgestellt.

A. Gimbel[5] berichtete über Derivate des *Dianthryls*[6], $C_{28}H_{18}$. Durch Versetzen von letzterem (1 Thl.) in Eisessig (5 Thln.) mit einer Mischung (2 Thln.) von Salpetersäure (spec. Gewicht 1,48) und dem gleichen Volum Eisessig, schwaches Erwärmen und Krystallisation des ausgeschiedenen Products aus Benzol und Ligroïn erhält man *Dinitrodianthryl*, $C_{28}H_{16}(NO_2)_2$, in sternförmig vereinigten Nädelchen vom Schmelzpunkt 337°; es ist leicht löslich in Benzol

[1] Scherk, JB. f. 1885, 1532. — [2] JB. f. 1886, 621. — [3] Ann. Chem. 240, 147. — [4] Vgl. diesen JB. S. 734. — [5] Ber. 1887, 2433. — [6] Vgl. diesen JB.: Liebermann und Gimbel: Phenole (Anthranol).

47*

und Chloroform, wenig löslich in Alkohol und Eisessig. Durch Chromsäure wird es zu Anthrachinon oxydirt, woraus sich die Stellung der Nitrogruppen an den Mesokohlenstoffatomen ergiebt. — Durch Eisessig und Zinn läfst sich das Dinitrodianthryl schwierig reduciren; das sich ausscheidende Zinndoppelsalz zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol, und die alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser das *Diamidodianthryl*, $C_{28}H_{16}(NH_2)_2$, in goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 307 bis 309° ab; es ist in Alkohol schwer löslich, leichter in Benzol, Eisessig und Chloroform; die Benzollösung fluorescirt gelbgrün; das weifse Chlorhydrat wird durch Wasser zerlegt. Chromsäure oxydirt die Base zu Anthrachinon. *Diacetyldiamidodianthryl*, $C_{28}H_{16}(NH-COCH_3)_2$, bildet canariengelbe Blättchen, welche in Alkohol, Benzol und Chloroform wenig löslich sind. — Das *Pikrat* des Diamidodianthryls, $C_{28}H_{16}(NH_2)_2 . C_6H_4(NO_2)_3OH$, scheidet sich aus alkoholischer Lösung in glänzenden Blättchen ab; es wird durch Lösungsmittel leicht zersetzt.

Halogenverbindungen der Fettreihe.

F. Günther[1]) machte eine Mittheilung zur Kenntnifs der Bildung von *Bromoform* und *Jodoform*. — Aus chemisch reinem Methylalkohol läfst sich Bromoform ebenso wenig wie Chloroform oder Jodoform gewinnen; entgegenstehende Beobachtungen müssen sich auf unreinen Methylalkohol beziehen. Weder aus Methylalkohol noch aus Aethylalkohol bildet sich bei Gegenwart von Aetzkali unter Einwirkung von Brom Bromoform; auch verdünnter Methylalkohol oder Aethylalkohol liefert mit Sodalösung und Brom kein Bromoform, sondern es entsteht durch Oxydation nur Ameisensäure resp. Essigsäure. Aethylalkohol, Brom und Kalkmilch dagegen liefern Bromoform. — Zur Darstellung von

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 25, 373.

Bromoform empfiehlt es sich, Aceton vom Siedepunkt 56 bis 58° mit der zehnfachen Menge einer 20procentigen Sodalösung zu mischen und nach und nach Brom zuzusetzen, während das Gemenge auf 50° erwärmt wird. Derart werden bis 81 Proc. der theoretischen Ausbeute erhalten. — Bei Gegenwart von Alkali wird verdünnter Acetaldehyd durch Brom zu Essigsäure oxydirt, ohne jenes entsteht Bromal. — Durch Einwirkung von Brom auf wasserfreien Acetaldehyd in der Kälte bildet sich eine schwere Flüssigkeit, $C_4H_7BrO_2$, welche sich am Licht braun färbt und sich bei 90° zersetzt. Brom wird von dem Körper noch aufgenommen und die folgende Einwirkung von Alkali liefert Bromoform neben Condensationsproducten und einem echten Harz. — Zur Darstellung von *Jodoform* wird die Anwendung von Alkohol empfohlen, der 20 bis 25 Proc. Aldehyd enthält; derselbe wird mit Sodalösung gemengt und sodann Jod eingetragen, ohne zu erwärmen.

R. Höland[1]) hat Substitutionsproducte des *Methylenchlorids* untersucht in der Absicht, die Frage zu entscheiden, ob die Kohlensäureaffinitäten des *Kohlenstoffs* den Kohlenoxydaffinitäten derselben gleich seien. Im Methylenchlorid, *-bromid* und *-jodid* sind nach Ihm die Halogene durch Kohlenoxydaffinitäten gebunden, da er beobachtete, dafs jene Verbindungen mit alkoholischem Ammoniak das auch aus Methaldehyd entstehende Hexamethylendiamin liefern. — Beim Erhitzen von Methylenjodid mit Phosphorpentachlorid auf 60° entsteht Methylenchlorid. — Chlor wirkt auf Methylenbromid unter Verdrängung des Broms. — Beim Erhitzen von Methylenbromid (9 g) mit Phosphorpentachlorid (22 g) entsteht *Tetrabromkohlenstoff* und *Tetrachlorkohlenstoff*. — Jodmonochlorid liefert beim Erhitzen mit *Methylenchlorid* auf 100 bis 220° Chloroform und *Hexachlorbenzol*; dieselben Producte entstehen mit Jodtrichlorid. — Jodmonobromid (41,4 g) dagegen wirkt auf Methylenchlorid (8,5 g) unter Bildung von Jodoform; bei Anwendung von 62 g Jodbromid auf 6,3 g Methylenchlorid entsteht *Jodochloroform*[2]), $CHJCl_2$, und *Dichlordijodkohlen-*

[1]) Ann. Chem. 240, 225. — [2]) Borodine, JB. f. 1862, 391.

stoff, CCl_2J_2, welcher letztere bei 185° destillirt, bei 85° schmilzt und schärfer riecht als Tetrabromkohlenstoff; er bildet glänzende kleine Schuppen, die sich an der Luft sowie auch gelöst in Aether und Alkohol unter Braunfärbung zersetzen. — Jodtribromid wirkt auf Methylenchlorid unter Bildung von Bromoform, Tetrabromkohlenstoff und *Tetrabromäthylen*. — Das letztere entsteht auch beim Erhitzen von *Tetrabromkohlenstoff* in geschlossener Röhre auf 220°. — Jodkalium und Jod wirken in alkoholischer Lösung auf Methylenchlorid bei 180 bis 220°, unter Bildung von Methylenjodid, und zugleich entsteht Aether, Aethyljodid und Kohlensäure. — Jod wirkt auf *Methylenchlorid* bei 220° ein, wobei Methylenjodid auftritt. — Methylenchlorid (1 Mol.) setzt sich mit alkoholfreiem Mononatriumglycerinat (2 Mol.) beim Erwärmen auf 100° um unter Bildung von *Diglycerylmethylal*, $C_3H_4(OH)_2-O-CH_2-O-C_3H_4(OH)_2$; dieses ist ein farbloser Syrup, welcher in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich ist; es besitzt einen unangenehmen Geruch, schmeckt widerlich süfs und zersetzt sich beim Destilliren.

A. Béhal [1]) empfiehlt zur Darstellung von *Jodallyl* folgendes Verfahren. 2000 g Glycerin, 60 g Jod, 200 g rother Phosphor werden in einer mit Kühler versehenen Retorte von vier Liter Inhalt gemischt und man läfst sodann 440 g Jod, gelöst in 160 g Jodallyl, langsam zutropfen, während die Retorte direct erhitzt wird, so dafs die Masse stark schäumt. Das Jodallyl destillirt ab und zugleich eine wässerige Lösung von *Allylalkohol*. Man erhält etwa 100 g Allylalkohol und 630 g Jodallyl.

Engel [2]) untersuchte die Einwirkung von Ammoniak auf einige Chlorderivate des Aethans. — Weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° reagirt *Vinylchlorid* oder *Vinylbromid* mit alkoholischem Ammoniak. Mit einem grofsen Ueberschufs von diesem setzt sich *Vinylchlorid* dagegen bei mehrtägigem Erhitzen auf 150° vollkommen um, wobei neben einer nach gebranntem Kaffee riechenden Base, deren Chlorhydrat

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 47, 875. — [2]) Compt. rend. 104, 1621; Bull. soc. chim. [2] 48, 94.

zerfliefslich ist, als Hauptproduct *Aethylendiamin* [1]) entsteht. Es hat also Addition von Ammoniak stattgefunden. — *Aethylenchlorjodid*, CH_2Cl-CH_2J, bildet mit Ammoniak, unter verschiedenen Bedingungen stets nur Aethylenbasen. — Unsymmetrisches *Trichloräthan* reagirt mit Ammoniak in wässeriger oder alkoholischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von *Dichloräthylen*, $CH_2=CCl_2$; die Umsetzung verläuft quantitativ.

L. M. Norton und H. J. Williams [2]) erhielten durch Absorption von Isobutylen in Brom neben dem Isobutylenbromid ein *Tribromisobutan*, $C_4H_7Br_3$, vom Siedepunkt 173 bis 183° (235 mm) und dem spec. Gewicht bei 17° = 2,15. Durch die Einwirkung von Natronhydrat (1 Mol.) in alkoholischer Lösung auf jenes entstand eine bei 158 bis 161° siedende Flüssigkeit, deren Bromgehalt auf ein *Isobutylenbromhydrin* schliefsen liefs. — Aus *Isocrotylbromid* [3]) entsteht mit Brom ein *Tribromisobutan*, $(CH_3)_2CBr-CHBr_2$, mit dem Siedepunkt 155 bis 161° (235 mm) und spec. Gewicht bei 17° = 2,187. Aus diesem bildet sich bei Einwirkung von alkoholischem Natron das bekannte *Dibromisobutylen* [4]), Siedepunkt 154 bis 155°. Dieses letztere vereinigt sich mit Brom zu *Tetrabromisobutan*, $C_4H_6Br_4$, welches aus Aether in langen Platten, Schmelzpunkt 205°, krystallisirt. — Das zuerst erwähnte Tribromisobutan besitzt wahrscheinlich die Constitution $(CH_3, CH_2Br)CBr-CH_2Br$; der Versuch, dasselbe aus Isobutylenbromid durch längeres Stehen mit Brom und Schwefelkohlenstoff zu erhalten, führte nicht zum Ziel.

J. Guareschi und L. Garzino [5]) erhielten durch andauerndes Kochen von *Isobutylenbromid* mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumsulfid *Isobutylendisulfosäure*, welche durch Vermittelung ihres *Baryumsalzes*, $C_4H_8(SO_3)_2Ba . 2H_2O$, abgeschieden wurde. Letzteres ist in Wasser leicht löslich und wird durch Alkohol krystallinisch gefällt; das *Natriumsalz* bildet sehr leicht lösliche Krystallaggregate. Die Säure selbst wurde nur als

---

[1]) JB. f. 1882, 476. — [2]) Am. Chem. J. 9, 87 — [3]) Butlerow, JB. f. 1870, 489. — [4]) Caventou, JB. f. 1863, 605. — [5]) Ann. chim. farm. [4] 6, 110.

Syrup erhalten. Das Baryumsalz ist beständig, erst bei länger
Kochen der wässerigen Lösung entsteht Baryumsulfid. — In
Mutterlauge des durch Alkohol gefällten Baryumsalzes der I
butylendisulfosäure ist *Oxyisobutylensulfosäure*, $(CH_3)_2C(O$
$-CH_2SO_3H$, enthalten; nach Entfernung der Bromwasserst
säure und des Baryts durch Zusatz von Silbersulfat wurde dar
das sehr leicht lösliche *Baryumsalz der Oxyisobutylensulfosä*
$\{[C_4H_8(OH)SO_3]_2Ba\}_2 . 3H_2O$, in kleinen Nadeln erhalten. I
Natriumsalz, $C_4H_8(OH)SO_3Na$, krystallisirt aus Alkohol in gl
zenden Blättern. — Die Anwesenheit eines zweiten, leicht l
lichen Baryumsalzes mit gleichem Baryumgehalt neben den
nannten wurde constatirt; aufserdem entsteht beim Kochen
Isobutylenbromids mit Ammoniumsulfid auch Isobutyraldehyd.
Beim Kochen von tertiärem *Butylbromid* mit Ammoniumsu
bildet sich *Trimethylcarbinol* und Isobutylen. — Bei der Einwirk
des Wassers auf tertiäres Butylbromid entsteht Trimethylcarbi
und aus diesem Isobutylen. — *Isobutylenbromid* liefert beim Koc
mit Wasser neben Isobutyraldehyd [1]) auch *Isobutylenbromhyd*
$(CH_3)_2C(OH)-CH_2Br$, vom Siedepunkt 138 bis 140°; dieses
eine farblose Flüssigkeit mit dem spec. Gewicht $d^0 = 1,4$
welche sich am Licht gelb färbt.

A. Colson [2]) hat die aus dem comprimirten Leuchtgas
geschiedenen flüssigen Kohlenwasserstoffe untersucht. Erwär
man diese auf 35° und leitet die Gase nach dem Passiren ei
auf 0° abgekühlten Gefäfses in Brom, so entstehen *Isobuty*
bromid [3]) (Siedepunkt 148°), *Diäthylidenbromid* [3]) (Siedepunkt
bis 159°) und *Aethylvinylbromid* [4]) (Siedepunkt 167°). Die in d
abgekühlten Gefäfse verdichteten Kohlenwasserstoffe geben
Brom hauptsächlich *Erythrentetrabromid* [5]). — Dieses Tetrabro
löst sich in heifser, rauchender Salpetersäure unverändert; ko
man die Lösung mit Silbernitrat und fällt durch Wasser,
erhält man ein gelbliches Oel, $C_4H_3(NO_2)Br_2(NO_3)_2$ (?), vom sp
Gewicht = 1,800. Es ist in Ammoniak löslich, durch Alkal

---

[1]) Linnemann und Zotta, JB. f. 1871, 416. — [2]) Compt. rend. 1
1288. — [3]) JB. f. 1872, 346. — [4]) JB. f. 1875, 275. — [5]) JB. f. 1873, 33

wird es zerlegt und es entsteht ein in Alkohol und Aether unlöslicher Körper. — Mit *Anilin* reagirt das *Erythrentetrabromid* beim Kochen unter Bildung einer Base, $C_4H_6Br_2(NHC_6H_5)_2$, vom Schmelzpunkt 62°; sie ist in Aether löslich, in Wasser unlöslich; das Chlorhydrat derselben wird durch Wasser zerlegt. — Mit *o-Toluidin* liefert das Tetrabromid *Aethylenditolyldiamin*, $C_2H_4(NHC_8H_8)_2$, welches durch sein in Wasser schwer lösliches Bromhydrat gereinigt wurde; die Base schmilzt bei 72°, sie ist in Aether und Alkohol ziemlich, schwer löslich in Wasser; sie reagirt mit Dimethylorange, aber nicht mit Phtaleïn; ihr Chlorhydrat, $C_2H_4(NHC_9H_7)_2 . 2HCl$, ist schwer löslich in Wasser und schmeckt bitter.

E. Grimaux und Ch. Cloëz[1]) bestätigten die früher vermuthete Identität des *Erythrens*[2]) mit dem gleich zusammengesetzten, aus comprimirtem Leuchtgas isolirten Kohlenwasserstoff. Beide Kohlenwasserstoffe vereinigen sich mit Brom zu dem *Tetrabromid*[3]) $CH_2Br-CHBr-CHBr-CH_2Br$, vom Schmelzpunkt 116°, welches in 85 Theilen kochendem Alkohol löslich ist und in Nadeln krystallisirt. Dasselbe ist leicht mit Wasserdämpfen flüchtig; es destillirt unter geringfügiger Zersetzung bei 260 bis 270°. Das Destillat besteht aus unverändertem Tetrabromid vom Schmelzpunkt 116° und einem *isomeren Tetrabromid* vom Schmelzpunkt 37,5°; das letztere ist in Petroläther leichter löslich und bildet durchsichtige Tafeln; die Autoren geben seine Constitution durch die Formel $CH_3-CBr_2-CBr_2-CH_3$ wieder und vermuthen als Zwischenproduct ein Dibromerythren. Beide Tetrabromide liefern beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge ein mit dem Alkohol abdestillirendes *Dibromerythren*, $C_4H_4Br_2$, welches nur in Lösungen beständig ist. Durch Wasser wird es als Oel gefällt, welches sich bald polymerisirt; auch beim Verdampfen der ätherischen Lösung bildet sich das amorphe Polymere, welches nur in kochendem Aethylenbromid löslich ist. Versetzt man die alkoholische Lösung des Dibromerythrens mit

---

[1]) Compt. rend. 104, 118, 1446; Bull. soc. chim. [2] 48, 31. — [2]) JB. f. 1873, 334. — [3]) JB. f. 1863, 507.

Bromwasser oder die ätherische Lösung mit Brom, so entst
ein *Dibromerythrendibromid*, $C_4H_4Br_4$, welches feine, weifse,
Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Nadeln bildet;
schmilzt bei 67°, in geringen Mengen kann es unzersetzt destil
werden. Es vereinigt sich schwer mit Brom zu einem *Dibr*
erythrentetrabromid, $C_4H_4Br_6$; dieses bildet perlmutterglänzen
Tafeln vom Schmelzpunkt 170° und ist in Aether wenig löslich.
Aus den Leuchtgaskohlenwasserstoffen konnten Grimaux u
Cloëz Erythren und Butylen nicht durch Destillation von e
ander trennen; durch Zusatz von 180 g Brom zu 60 g des Kohl
wasserstoffgemisches und nachfolgende Destillation erhielten D
selben eine Fraction zwischen 185 bis 200°, welche sich
Brom zu Erythrentetrabromid vereinigt; danach enthält diese
Erythrendibromid, welches aber nicht rein erhalten wer
konnte, da es sich beim Destilliren unter Abscheidung von Ko
zersetzte.

G. Ciamician[1]) wendete sich in einer Notiz über die *Tet*
bromide des *Pyrrolylens*[2]), welche mit den vorerwähnten
Erythrens identisch sind, gegen Grimaux und Cloëz (vori
Referat), welche eine frühere Arbeit ungenau citirten. Derse
hält es für wahrscheinlich, dafs die beiden Tetrabromide
dem Pyrrolylen direct entstanden sind; auf keinen Fall ist e
Destillation nothwendig, damit das bei 49° (Grimaux u
Cloëz beobachteten 47,5°) schmelzende Tetrabromid aus d
anderen entstehe. Die Isomerie der beiden Tetrabromide
nach Ihm mit derjenigen der Dibrombernsteinsäuren, der We
säure und Traubensäure zu vergleichen.

---

[1]) Ber. 1887, 3061; Accad. dei Lincei Rend. [4] 3, 242; Gazz. chim. i
17, 476. — [2]) Ciamician und Magnaghi, JB. f. 1886, 576.

Halogenverbindungen der aromatischen Reihe.

J. Meunier[1]) hat die Untersuchungen[2]) über *Benzolhexachloride* und *Benzolhexabromid* an anderer Stelle zusammengefafst.

C. Willgerodt[3]) berichtete über Halogenbenzolhaloïde. Nach Demselben eignen sich wie die Jodbenzole[4]), so auch die Chlor- und Brombenzole als Ausgangsmaterialien für Additionsproducte. — Die aus *Monochlorbenzol* durch Chloriren erhaltenen Krystalle[5]) (Schmelzpunkt 260°) geben beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge *Pentachlorbenzol*, und scheinen daher *p-Dichlorbenzolhexachlorid* zu sein; in den neben dieser Verbindung entstehenden Oelen konnte *p-Dichlorbenzol* und *s-Tetrachlorbenzol* nachgewiesen werden, aufserdem wurden Verbindungen abgeschieden, welche nach Geruch und Verhalten Additionsproducte sind. — *a-Trichlorbenzolhexachlorid* ist eine farblose, schwer krystallisirende Verbindung von faulig-muffigem Strohgeruch; es schmilzt bei 95 bis 96° und ist leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Durch alkoholische Kalilauge wird es leicht in *Hexachlorbenzol* verwandelt.

J. Leroy[6]) berichtete über Bromderivate des Benzols. *Monobrombenzol* wird leicht und schnell dargestellt durch Zutropfen von Brom (640 g) zu Benzol (450 g) und Aluminiumchlorid (25 g). Durch Waschen mit Salzsäure und Wasser sowie Destillation wird es gereinigt. — Ebenso erhält man aus Benzol (240 g), Brom (960 g) und Aluminiumchlorid (30 g) festes *p-Dibrombenzol*, in geringer Menge höher siedende Bromide und eine gegen 220° siedende Flüssigkeit. Diese wurde mit krystallisirter, rauchender Schwefelsäure behandelt, sodann mit Wasser versetzt, welches das unveränderte p-Dibrombenzol ungelöst läfst. Die Lösung wurde so-

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 10, 223 bis 284. — [2]) Meunier, JB. f. 1884, 574; f. 1885, 729; f. 1886, 629. — [3]) J. pr. Chem. [2] 35, 415. — [4]) Willgerodt, JB. f. 1886, 635. — [5]) Jungfleisch, JB. f. 1868, 356. — [6]) Bull. soc. chim. [2] 48, 210.

dann im Wasserdampfstrome erhitzt und derart *m-Dibrombe* durch Zersetzung der gebildeten Sulfosäure erhalten. — I Erhitzen von *p-Dibrombenzol* (100 g) mit Aluminiumchl (20 g) auf 110° entstehen *Monobrombenzol*, *m-Dibrombenzol* s zwei *Tribrombenzole*: $C_6H_3Br_{3[1,2,4]}$ (Schmelzpunkt 44°) $C_6H_3Br_{3[1,3,5]}$ (Schmelzpunkt 119,6°), von welchen das letzter Alkohol schwieriger löslich ist; diese wurden in die Nitroderiv $C_6H_2(NO_2)_{[5]}Br_{3[1,2,4]}$ (Schmelzpunkt 93,5°) und $C_6H_2(NO_2)_{[6]}Br_{3[}$ (Schmelzpunkt 125°), übergeführt.

E. von Meyer[1]) hat beobachtet, dafs *Phenylhydrazin* d überschüssiges Jod in *Monojodbenzol* verwandelt wird, wäh E. Fischer[2]) fand, dafs sich das erstere mit Jod zu Di benzolimid und Anilin umsetzt. Zur *Darstellung* von *Jodbenzol* t man die wässerige, sehr verdünnte Lösung von 4 g Phenylhy zin ein in diejenige von 18,5 g Jod in Jodkalium, erwärmt dem Wasserbade und reinigt das ausgeschiedene Jodbenzol d Destillation. — Die Reaction verläuft in verdünnter Lösung bei Anwendung überschüssigen Jods quantitativ: C_6H_5NH $+ J_4 = 3HJ + N_2 + C_6H_5J$; es kann somit Phenylhydr titrimetrisch bestimmt werden, indem man dasselbe mit ü schüssiger $^1/_{10}$ Jodlösung versetzt und den Ueberschufs in kannter Weise mit Thiosulfat zurückmifst. Anwesendes A stört bei genügender Verdünnung die Reaction nicht. Auch Jodsäure läfst sich Phenylhydrazin bei Gegenwart verdün Schwefelsäure titrimetrisch bestimmen.

C. L. Jackson und J. F. Wing[3]) haben die Einwirk von *Salpetersäure* auf symmetrisches *Trichlorbenzol* untersucht Dieses wurde auf folgende Weise dargestellt. Acetanilid (5 T wurde in Eisessig (20 Thln.) und Wasser (100 Thln.) gelöst zu der über 70° erwärmten Lösung eine 10procentige Chlork lösung zugesetzt; das quantitativ entstandene Dichloracetan in Dichloranilin übergeführt, dieses in Eisessig chlorirt und Trichloranilin in Trichlorbenzol[4]) verwandelt. Zur Nitrir

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 16, 115. — [2]) JB. f. 1877, 499. — [3]) Am. Che 9, 348; Am. Acad. Proc. 1887, 372. — [4]) Bäfsmann, JB. f. 1878, 840.

lösten Sie s-Trichlorbenzol in Salpetersäure (sp. G. 1,505) bei gewöhnlicher Temperatur; das durch Eis gefällte Reactionsproduct, durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, ist *Trichlordinitrobenzol* vom Schmelzpunkt 129,5°; es bildet lange Prismen, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich sind. — Beilstein und Kurbatow [1]) erhielten auf gleiche Weise bei Anwendung einer Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,52 nur Mononitrotrichlorbenzol; diese abweichende Beobachtung findet ihre Erklärung darin, dafs die von Ihnen angewandte specifisch schwerere Salpetersäure reicher an Untersalpetersäure, aber ärmer an wirksamer Salpetersäure war. Die von Jackson und Wing verwendete Salpetersäure war durch Destillation von Salpeter (1 Mol.) mit Schwefelsäure (1 Mol.) dargestellt worden. — Durch halbstündiges Kochen von Trichlordinitrobenzol mit einer Mischung von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,505 erhält man neben einer unlöslichen Verbindung *Trichlortrinitrobenzol* vom Schmelzpunkt 187°, welches aus Alkohol in dicken weifsen Nadeln krystallisirt; es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich.

Nach Istrati [2]) entsteht beim Erhitzen von *Pentachlorbenzol* mit Dischwefelsäure Chlorwasserstoff und Schwefligsäure; die erhaltene Lösung giebt, in Wasser gegossen, einen rothbraunen Niederschlag und das Filtrat von demselben enthält keine Sulfosäure. Der Niederschlag ist in Natriumcarbonat leicht löslich mit dunkelrother Farbe; Säuren fällen die Verbindung, welche beim Trocknen Metallglanz annimmt und grünschwarzen Reflex zeigt. Sie ist in Wasser nicht, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff wenig löslich; in warmem Alkohol ist sie leicht löslich, die Lösung ist kirschroth im durchfallenden, gelblichgrün im auffallenden Licht. Die Verbindung krystallisirt nicht und zeigt keinen Schmelzpunkt. Das mit dunkelrother Farbe ohne Dichroïsmus lösliche Kalisalz derselben giebt durch doppelte Umsetzung Fällungen der Baryum-, Silber- und Eisensalze. Erhitzt man die Verbindung, welche *Franceïn* genannt wird, mit rauchen-

[1]) JB. f. 1877, 401. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 48, 35.

der Salpetersäure auf 150 bis 180°, so erhält man farblose Kr
stalle. — Arbeitet man an Stelle der Dischwefelsäure m
gewöhnlicher Schwefelsäure, so entsteht neben dem France
eine in heifsem Wasser lösliche, 36,28 Proc. Chlor enthalten
rothe Verbindung; sie scheint mit ersterem isomer zu se
welches 36,82 Proc. Chlor enthält. — *Tetrachlorbenzol* liefert, a
gleiche Weise mit Schwefelsäure erhitzt, einen dem France
ähnlichen Körper, dessen Chlorgehalt = 33,72 ist; eine Sulf
säure entsteht auch hier nicht. — Auch aus *Trichlorbenzol* en
steht ein ähnliches Product. — *Pentachlormononitrobenzol* gieb
mit Schwefelsäure erhitzt, eine in Alkalien unlösliche, carmoisi
rothe Verbindung, welche in kaltem Alkohol schwer, in heifse
Alkohol leicht löslich ist.

A. Colson und H. Gautier [1]) berichteten über Ihre [2]) Chlor
rungsmethode aromatischer *Kohlenwasserstoffe* mit Phospho
pentachlorid im Zusammenhang. Es gelingt mittelst derselbe
eine vorher bestimmte Menge Chlor einzuführen. Die Einwirkun
des Phosphorpentachlorids auf die *Xylole* zur Darstellung d
Dichloride kann auch im offenen Kolben am Rückflufskühl
ausgeführt werden; die Reaction verläuft bei p-Xylol beinah
quantitativ.

C. Friedel und J. M. Crafts [3]) haben mit der Absicht, d
Prehnitol [4]) darzustellen, Chlormethyl auf *Dibromorthoxylol* [5]) b
Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken lassen; die Reactio
verlief indessen unregelmäfsig, es konnte nichts isolirt werde
darauf wurde *o-Dichlorbenzol* [6]) als Ausgangspunkt gewählt. -
Dieses wurde dargestellt durch die Einwirkung von Chlor a
Benzol in der Wärme bei Gegenwart von Jod; das Gemenge vo
o- und p-Dichlorbenzol wurde in der Kälte mit dem gleiche
Volum rauchender Schwefelsäure behandelt, welche das Par
derivat nur in geringer Menge löst; durch Destillation mit übe
hitztem Wasserdampf wurden die gebildeten Sulfosäuren zersetz

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 11, 19. — [2]) JB. f. 1885, 582; f. 1886, 64
— [3]) Ann. chim. phys. [6] 10, 411. — [4]) Vgl. Gottschalk, diesen JB. S. 71
— [5]) JB. f. 1884, 579. — [6]) JB. f. 1876, 372.

und zwar zerfällt das Paraderivat schon unter 180°, das Orthoderivat dagegen erst gegen 200°. Eine Wiederholung der Sulfurirung und Spaltung durch Wasserdampf lieferte das o-Dichlorbenzol rein; Siedepunkt 178°, spec. Gewicht bei 0° = 1,3254 (verglichen mit Wasser bei 0°). Neben dem o-Dichlorbenzol erhält man *o-Dichlorbenzolsulfon*, $(C_6H_3Cl_2)_2SO_2$, welches sich bei der Destillation mit Wasserdampf im Kühler absetzt; es entsteht auch durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydriddämpfen auf o-Dichlorbenzol; es schmilzt bei 174° und destillirt nicht ganz unzersetzt über 360°, ist sublimirbar und in warmem Alkohol beinahe unlöslich. — Chlormethyl, o-Dichlorbenzol und Aluminiumchlorid reagiren unter Bildung von *Hexamethylbenzol*, *Trichlormesitylen* und einer Verbindung, in welcher *Dimethyltetrachlordiphenyl* vermuthet wird. Das letztere wurde aus dem Reactionsproduct durch Destillation im Vacuum, aus der bei 250 bis 270° siedenden Flüssigkeit, abgeschieden. Hexamethylbenzol und Trichlormesitylen sind in der bei 260 bis 280° destillirenden Fraction enthalten; durch wiederholte Destillation und Krystallisation aus Alkohol wurde das leichter lösliche *Hexamethylbenzol* rein erhalten, sowie durch ein unbeständiges Pikrat, $C_{12}H_{18}.C_6H_2(NO_2)_3OH$, welches orangegelbe Prismen vom Schmelzpunkt 170° bildet, charakterisirt. — Das *Trichlormesitylen* enthielt nach wiederholter Krystallisation noch Hexamethylbenzol; durch Zusammenkrystallisiren von reinem Trichlormesitylen (1,13 g) und Hexamethylbenzol (1,56g) wurde ein Product von ganz denselben Eigenschaften erhalten, wie das aus dem obigen Reactionsproduct isolirte; dasselbe bildet feine Nadeln und schmilzt bei 205°; es destillirt unzersetzt bei 280°. — Der Versuch, aus dem noch mit Hexamethylbenzol vereinigten Trichlormesitylen Mesitylen durch Erhitzen mit Jodwasserstoff darzustellen, führte zu der Beobachtung, dafs *Hexamethylbenzol* beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 260° zerfällt unter Bildung von *Mesitylen*.

A. Colson [1]) findet, das die Producte aus *spec. Gewicht* und *spec. Wärme* bei den isomeren *Xylylenbromiden*, $C_6H_4(CH_2Br)_2$,

[1]) Compt. rend. 104, 428.

den *Xylylenchloriden*, $C_6H_4(CH_2Cl)_2$, und *Tetrachlorxylol* $C_6H_4(CHCl_2)_2$, je gleich grofs sind; Folgendes sind die von D mitgetheilten Zahlen:

	Spec. Wärme *C* zwischen		Spec. Gewicht *D*	*CD*
	15 und 40°	15 und 60°		
p-Xylylenbromid . .	0,180	0,188	2,012	0,362
o-Xylylenbromid . .	0,183	0,190	1,988	0,363
m-Xylylenbromid . .	0,184	0,191	1,959	0,361
p-Xylylenchlorid . .	0,282		1,417	0,414
o-Xylylenchlorid . .	0,283		1,393	0,394
m-Xylylenchlorid . .	0,295		1,370	0,404
Tetrachlor-p-xylol . .	0,242		1,606	0,290
Tetrachlor-o-xylol . .	0,24		1,601	0,288

Die Schmelzwärmen der genannten isomeren Körper, b zogen auf ein Molekulargewicht, dividirt durch die absolut Schmelztemperaturen, liefern annähernd constante Quotiente die Verallgemeinerung vorausgesetzt, würde daraus abzuleit sein: Der *Entropie*unterschied zwischen dem festen und flüssig Zustand ist bei der Schmelztemperatur constant. — Die *Schme wärme L* wurde für p-, o-, m-Xylylenchlorid = 327 *k*, 290 *k*, 267 für o-, m-Xylylenchlorid = 242,5 *k* und 214,5 *k*; für Tetrachl p- und o-Xylol = 221 *k* und 210 *k*; für p-Xylol = 393 *k* gefu den. — Aus obiger Gesetzmäfsigkeit in Verbindung mit d Gleichung der Thermodynamik, $L/T = [(v'-v)/A] . d\,p/d\,t$, fo $t = k\ (v'-v)\ (p-p_0)$; d. h. die Schmelztemperatur wächst pr portional mit dem Druck.

Nach J. Schramm [1]) wirkt *Chlor* im Sonnenlicht energis auf *Aethylbenzol* ein; es entsteht, wenn das Einleiten des Chl bis zur entsprechenden Gewichtszunahme fortgesetzt wird, *α-Mon chloräthylbenzol*, $C_6H_5-CHCl-CH_3$; es zersetzt sich dieses bei Destilliren in Styrol und Chlorwasserstoff; mit Silberacetat liefe es den bei 213 bis 216° siedenden Essigäther und aus diese

[1]) Monatsh. Chem. 8, 101.

entsteht der bei 202 bis 204° siedende *Phenylisoäthylalkohol*[1]; mit Chromsäure wurde es zu Acetophenon oxydirt und mit Natrium liefert es das bei 123,5° schmelzende *Diphenyldimethyläthan* neben einem öligen Kohlenwasserstoff. — Durch successive Einwirkung von Cyankalium und Kalihydrat wurde die Umwandlung des α-Chloräthylbenzols in Hydratropasäure versucht; als Reactionsproduct liefs sich wenig Styrol, sodann in ziemlicher Menge *Styrolyläthyläther*[2]) und in geringer Menge eine nicht krystallisirende Säure erhalten, deren Silbersalz, $C_9H_9O_2Ag$, schwer lösliche Schuppen bildet, welche beim Reiben elektrisch werden. — Die *Chlorirung des Aethylbenzols* in der Siedehitze erfolgt viel langsamer; das Reactionsproduct lieferte mit Natrium in ätherischer Lösung Diphenyldimethyläthan, ein Beweis, dafs α-Chloräthylbenzol in jenem vorhanden war. Hydrozimmtsäure konnte aus demselben nicht erhalten werden; unter welchen Bedingungen Fittig und Kiesow[3]) die gleiche Umwandlung ausführten, bleibt noch aufzuklären.

O. Jacobsen[4]) hat die Frage verfolgt, ob andere Substituenten von Benzolwasserstoffatomen in ähnlicher Weise wie die Methylgruppen[5]) übertragen werden können, und die Einwirkung von Schwefelsäure auf *Monobromdurol* und *Dibromdurol* untersucht. Diese wurden durch Einwirkung von Brom auf die mit Jod versetzte Eisessiglösung des Durols und nachherige Krystallisation aus Alkohol und Aether sowie Destillation gewonnen und getrennt. *Monobromdurol* destillirt bei 262 bis 263°. *Dibromdurol* schmilzt bei 202° und siedet bei 317° unzersetzt; dasselbe ist gegen concentrirte Schwefelsäure beständig, auch bei längerer Berührung findet nahezu keine Einwirkung statt. Läfst man *Monobromdurol* fein gepulvert 10 bis 12 Tage mit der achtfachen Menge Schwefelsäure bei Zimmertemperatur unter häufigem Schütteln stehen, fällt dann mit Eis und Wasser, so erhält man neben unverändertem Monobromdurol *Dibromdurol*, *Hexamethylbenzol* und mehrere Sulfosäuren, die letzteren in der

[1]) Engler u. Emmerling, JB. f. 1873, 491. — [2]) Vgl. Thorpe, JB. f. 1869, 412. — [3]) JB. f. 1869, 413. — [4]) Ber. 1887, 2837. — [5]) Jacobsen, JB. f. 1886, 598.

schwefelsauren Lösung. Dibromdurol und Hexamethylben wurden durch Krystallisation aus Alkohol und Destillati die Sulfosäuren sodann in Form ihrer Amide getrennt. gröfster Menge wurde von diesen das durch Krystallisation Alkohol zu reinigende *Prehnitolsulfamid* und zwar in glasglänzend Prismen vom Schmelzpunkt 186 bis 187° erhalten; mit Salzsä erhitzt, gab es *Prehnitol*, aus welchem ein bei 210° schmelz des Bromderivat und ein bei 178° schmelzendes Nitroderi dargestellt wurde. Die neben dem Prehnitolsulfamid entstan nen, in Alkohol leichter löslichen Sulfamide, eines bei ungef 170°, ein anderes weit niederer schmelzend, wurden durch hitzen mit Salzsäure gespalten, wobei ausschliefslich *Pseudocu* entstand. — Die Einwirkung von Schwefelsäure verläuft demn so, dafs das Bromatom übertragen wird und entstehendes Du weiter in Hexamethylbenzol, Prehnitolsulfosäure und zwei Pseu cumolsulfosäuren verwandelt wird. Die Uebertragung von logen durch Schwefelsäure beobachteten auch Neumann [1]) u Herzig [2]). — Aus *Dibrom-m-xylol*, $C_6H_7(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[3]}Br_{[4]}Br_{[6}$ und Schwefelsäurechlorhydrin entsteht nach Jacobsen neb dem Chlorid einer Sulfosäure *Tetrabrom-m-xylol*. Dieses erh man auch, wenn jenes Dibromxylol mit Schwefelsäure auf 2 erhitzt wird, indessen nur in sehr geringer Menge, da die Hau menge in ein isomeres *Dibrom-m-xylol* übergeht.

Th. Carnelley und A. Thomson [4]) berichteten über Halog derivate des Tolylphenyls. — *p-Tolylphenyl* (15,8 g) wurde Schwefelkohlenstoff gelöst und Brom (14,8 g) langsam zugese dann wurde am Rückflufskühler erwärmt und der nach destilliren des Schwefelkohlenstoffs erhaltene Rückstand Alkohol ausgekocht. Dieser scheidet Krystalle des *Monobr tolylphenyls* [5]) aus und hinterläfst beim Verdampfen ein Oel. Das *Monobromtolylphenyl* (Schmelzpunkt 127 bis 129°) lief mit Chromsäure oxydirt, *Monobromterephtalsäure*, es kommt i daher die Constitution $C_6H_5C_6H_3(CH_3)Br$, zu; die genannte Sä

[1]) Dieser JB. S. 619. — [2]) JB. f. 1881, 867. — [3]) JB. f. 1867, 694.
[4]) Chem. Soc. J. 51, 87. — [5]) JB. f. 1885, 767.

giebt beim Erhitzen ein Sublimat vom Schmelzpunkt 243 bis 245°. — Das erhaltene Oel wurde auf 100° erhitzt und gab beim Stehen über Schwefelsäure eine krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 27 bis 30°, in welcher *β-Monobromtolylphenyl*, $C_6H_4Br_{[4]}-C_6H_4(CH_3)_{[4]}$, vorliegt, denn sie liefert, mit Chromsäure oxydirt, *p-Monobromphenylbenzoësäure* (Schmelzpunkt 193 bis 194°) und *p-Monobrombenzoësäure* (Schmelzpunkt 248 bis 249°). — Auf gleiche Weise wie oben wurde durch Einwirkung von Brom (35,6 g) auf *Tolylphenyl* (18,7 g) ein in heifsem Alkohol lösliches, in verwachsenen Platten krystallisirendes *α-Dibromtolylphenyl*, $C_6H_4Br_{[4]}-C_6H_3Br(CH_3)_{[4]}$, vom Schmelzpunkt 113 bis 115°, und ein in Alkohol beinahe unlösliches, in Benzol leicht lösliches *β-Dibromtolylphenyl*, $C_6H_4Br_{[4]}-C_6H_3Br(CH_3)_{[4]}$, vom Schmelzpunkt 148 bis 150°, welches aus Aether in Nadeln krystallisirt, erhalten. — *α-Dibromtolylphenyl* (Schmelzpunkt 113 bis 115°) giebt, mit Chromsäure oxydirt, *α-Dibromphenylbenzoësäure* [1]) (Schmelzpunkt 202 bis 204°) und p-Monobrombenzoësäure. — *Dibromtolylphenyl* (Schmelzpunkt 148 bis 150°) wird, durch Chromsäure oxydirt, zu *β-Dibromphenylbenzoësäure* [1]) (Schmelzpunkt 231 bis 232°) und p-Monobrombenzoësäure.

W. de la Royère [2]) suchte die Frage zu beantworten, in welchem Isomerieverhältnifs die beiden früher beschriebenen *Hydrocamphentetrabromide* [3]) zu einander stehen. — Kocht man die alkoholische Lösung des α-Tetrabromids, $C_{10}H_{14}Br_4$ (Schmelzpunkt 164°), wenige Minuten lang mit Silbernitrat, so erhält man ein bei 72 bis 73° schmelzendes *Tribromcamphen*, $C_{10}H_{13}Br_3$, welches von gleichzeitig entstandenem Oel abzupressen und aus Chloroform zu krystallisiren ist; dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn die alkoholische Lösung längere Zeit mit Silbernitrat bei gewöhnlicher Temperatur steht oder vier Stunden auf 150° erhitzt wird. Das bei 72 bis 73° schmelzende Tribromid bildet sich auch aus dem β-Tetrabromid (Schmelzpunkt 138°), aber neben gröfseren Mengen öliger Producte, namentlich, wenn die Ein-

[1]) JB. f. 1885, 767. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 13, 123. — [3]) De la Royère, JB. f. 1885, 763.

wirkung des Silbernitrats bei höherer Temperatur stattfi
Die alkoholische Lösung des aus dem α-Tetrabromid erhalt
Tribromids färbt sich in der Wärme stets gelb, während die
dem β-Tetrabromid dargestellte farblos bleibt. — Erwärmt
das α- oder *β-Tetrabromid* auf dem Wasserbade in alkoholis
Lösung mit Silber, so entsteht ein *Dibromcamphen*, $C_{10}H_{14}$
welches aus Alkohol in langen, flachen Prismen, aus Chloro
in rhombischen Blättern krystallisirt; es riecht nach Terpe
und schmilzt bei 58°; bei höherer Temperatur zersetzt es
unter Abgabe von Bromwasserstoff. — Bei höherer Temper
entstehen neben dem Dibromcamphen ölige Producte in gröfs
Menge; das molekulare Drehungsvermögen des letzteren
= 135° 39′. In alkalischer und in saurer Lösung wird das
bromcamphen durch Natriumamalgam in *Dibromhydrocamph*
übergeführt. *Dibromcamphen* aus α-Tetrabromid giebt, mit B
in Chloroformlösung versetzt, das α-Tetrabromid vom Schn
punkt 164° zurück; ebenso wird aus dem aus dem β-Tetrabr
dargestellten Dibromcamphen eben dieses β-Tetrabromid (Schn
punkt 138°) regenerirt. — Durch Erhitzen der beiden isom
Tetrabromide auf 165 bis 175° im luftverdünnten Raume
steht das oben beschriebene *Tribromcamphen*. — Durch
Einwirkung von *Chlor* auf die beiden *Tetrabromide* in e
Lösung von Tetrachlorkohlenstoff erhält man *Dichlortetrab*
hydrocamphen, $C_{10}H_{12}Cl_2Br_4$, welches sich aus Alkohol in kle
gelblichen Krystallen abscheidet. Diese nehmen beim Liege
der Luft Wachsconsistenz an, sie erweichen gegen 75°
schmelzen bei 85 bis 86°; bei höherer Temperatur zerse
sie sich, indem sich Chlor- und Bromwasserstoff abspaltet.

H. Erdmann und R. Kirchhoff[2]) haben die drei isom
Monochlorbenzaldehyde mit *Bernsteinsäure*[3]) vereinigt und d
Destillation der entstehenden *o-*, *m-* und *p-Monochlorphenylpara*
säuren drei Chlornaphtole von bekannter Constitution erha
Werden die Wasserstoffatome im Naphtalin mit 1, 2, 3, 4,

---

[1]) De la Royère, JB. f. 1885, 763. — [2]) Chem. Centr. 1887, 150
[3]) Vgl. Fittig und Erdmann, JB. f. 1883, 940.

7, 8 bezeichnet, so sind dieselben als 4-8-, resp. 3-8-, resp. 2-8-*Monochlornaphtol* aufzufassen; die Schmelzpunkte derselben sind 129°, 94°, 123°. Sie geben Reactionen mit Eisenchlorid, Chlorkalk, Zucker, Schwefelsäure und schöne Färbungen mit Diazonaphtalinsulfosäuren und Chinonchlorimiden. 3-8-*Monochlornaphtolacetat* bildet Tafeln vom Schmelzpunkt 48°. — Die drei Chlornaphtole liefern mit Phosphorpentachlorid drei Dichlornaphtaline. 4-8-*Dichlornaphtalin* vom Schmelzpunkt 107° ist identisch mit dem bekannten sogenannten γ-Derivat, welches aus α-Dinitronaphtalin [1]) und einer Nitronaphtalinsulfosäure [2]) entsteht. — Das 3-8-*Dichlornaphtalin* ist die η-Verbindung, welche auch aus β-Nitro-β-naphtalinsulfosäure entsteht; diese letzte Bildungsweise giebt Aufklärung über die Constitution des Dichlornaphtalins, welches nach seiner Entstehung aus m-Chlorphenylparakonsäure auch das 1-8-Derivat hätte sein können. — Das 2-8-*Dichlornaphtalin* vom Schmelzpunkt 61 bis 62° ist identisch mit dem bekannten sogenannten ϑ-Derivat, welches aus δ-Nitro-β-naphtalinsulfosäure erhalten wurde.

Ueber die Umwandlung der *Naphtalidinsulfosäure* in ein Dichlornaphtalin durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Diazoverbindung berichtet H. Erdmann an anderer Stelle [3]); der Reactionsvorgang wird durch die Gleichungen: $C_{10}H_6(-SO_3N{=}N-) + PCl_5 = C_{10}H_6Cl(SO_2Cl) + N_2 + POCl_3$; $C_{10}H_6Cl(SO_2Cl) + PCl_5 = C_{10}H_6Cl_2 + SOCl_2 + POCl_3$ oder $C_{10}H_6Cl(SO_2Cl) + PCl_5 = C_{10}H_6Cl_2 + SO_2Cl_2 + PCl_3$ ausgedrückt. Der Schmelzpunkt des aus Naphtalidinsulfosäure erhaltenen 4-8-*Dichlornaphtalins*, neben welchem auch α-Monochlornaphtalin entsteht, liegt bei 107°; dasselbe ist identisch mit dem aus o-Chlorphenylparakonsäure erhaltenen Dichlornaphtalin, wofür auch der Schmelzpunkt eines Dinitroderivats spricht. In dem α-Dinitronaphtalin, einer Nitronaphtalinsulfosäure und der Naphtalidinsulfosäure wird, da sie dasselbe Dichlornaphtalin liefern (vgl. das vorhergehende Referat), dieselbe Stellung der Substituenten, nämlich 4-8, anzunehmen sein.

---

[1]) Atterberg, JB. f. 1876, 409. — [2]) Clève, JB. f. 1876, 405. — [3]) Ber. 1887, 3185.

Nach J. Guareschi und P. Biginelli[1]) sind die bei durch Einwirkung von Brom auf *α-Monochlornaphtalin* erl tenen mit den durch Einwirkung von Chlor auf *α-Monobr naphtalin* entstehenden *Monochlorbromnaphtalinen* [2]), $C_{10}H_6Cl$ von den Schmelzpunkten 66 bis 67° resp. 119 bis 119,5°, id tisch. — Das Einwirkungsproduct von Brom auf Monochlorna talin wurde abgepresst und aus Alkohol krystallisirt; zu fallen sternförmig gruppirte Nadeln (Schmelzpunkt 66 bis aus, dann glänzende Tafeln vom Schmelzpunkt 119 bis 119,5° schliefslich erscheint eine bei 54 bis 55° schmelzende Substanz Das $(\alpha_1 - \alpha_2)$-Chlorbromnaphtalin vom Schmelzpunkt 66 bis und Siedepunkt gegen 304° sublimirt in Nadeln; es ist in Aet und Essigsäure löslich; bei der Oxydation desselben mit Chromsä in Eisessig entsteht das in gelben, seidenglänzenden Nadeln k stallisirende *Monochlorbromnaphtochinon*, $C_6H_2ClBr{=}C_4H_2O_2(\alpha)$ vom Schmelzpunkt 166,5 bis 167° und aufserdem das in Wa leicht lösliche *p-Monochlorbromphtalid*, $C_6H_2ClBr(-CO-O-CH$ welches man aus Alkohol in tafelförmigen, rhomboëdrisc Krystallen erhält. — Durch Einwirkung von Chlor auf *Mo bromnaphtalin* in der Kälte, bis die Gewichtszunahme 16 P betrug, durch Destillation und Krystallisation der unter- und ol halb 287° destillirenden Gemenge aus Alkohol wurden ebenf die bei 66 bis 67° resp. 119 bis 119,5° schmelzenden Monoch bromnaphtaline erhalten. Das letztere (Schmelzpunkt 119 119,5°) bildet nicht unzersetzt sublimirende Blätter; es giebt der Oxydation *α-Monochlorphtalsäure* und besitzt wahrschein die Constitution $C_6H_3Br_{(\alpha_1)}C_4H_3Cl_{(\alpha_1)}$. — Die oben erwähnte V bindung vom Schmelzpunkt 54 bis 55° scheint ein Gemenge beiden isomeren Chlorbromnaphtaline zu sein, sie giebt oxy das genannte Chlorbromnaphtochinon und Chlorbromphti neben einer Säure; auch erhält man durch Zusammenkrysta siren der beiden Isomeren eine ähnlich aussehende Verbind vom Schmelzpunkt 57 bis 59°.

---

[1]) Chem. Centr. 1887, 518 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1885, 763.

J. Guareschi[1]) hat *γ-Dichlornaphtalin* (Schmelzpunkt 107 bis 107,5°) mit 3 bis 3,5 Theilen Chromsäure oxydirt, und dazu jenes in der 40- bis 50fachen Menge Eisessig, diese in der 15- bis 20-fachen Menge desselben gelöst. Die entstandene *o-Monochlorphtalsäure*, $C_6H_3Cl_{[1]}(COOH)_{2[2,3]}$, wurde nach Verdampfen der Essigsäure und Entfernung der in Wasser unlöslichen indifferenten Producte aus der wässerigen Lösung in Aether aufgenommen. Sie krystallisirt aus Wasser in seidenartigen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 184°; 100 Theile Wasser lösen bei 14° 2,16 Theile der Säure; in Aether und Alkohol ist sie leicht löslich. — Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure liefert sie ein in Alkalien mit violetter Farbe lösliches Phtaleïn. Das *Baryumsalz* fällt beim Erwärmen der mit Baryumchlorid versetzten Lösung des Ammoniaksalzes krystallinisch aus. Das *Silbersalz*, $C_6H_3Cl(COOAg)_2$, krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen Nadeln; es ist schwer löslich; am Licht ist es unbeständig. Das *Anhydrid* der o-Monochlorphtalsäure sublimirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 124,5 bis 125,5°. — Die Bildung der Monochlorphtalsäure beweist, dafs die beiden Chloratome nicht in demselben Benzolkern vorhanden sind. — Die Chlorphtalsäure Auerbach's[2]) ist als ein Gemenge zu betrachten; die Säure Krüger's[3]) vom Schmelzpunkt 179 bis 181° mit der oben beschriebenen identisch. — Auf analoge Weise erhielt Guareschi durch Oxydation des *Dibromnaphtalins* (Schmelzpunkt 130 bis 131°) die *o-Monobromphtalsäure* (Schmelzpunkt 175 bis 178°) und deren *Anhydrid* (Schmelzpunkt 133 bis 134°); sie ist identisch mit der aus Bromnitronaphtalin erhaltenen Säure[4]). Diese Säure ist ohne Zweifel als o-Bromphtalsäure aufzufassen und damit die frühere Vermuthung bestätigt, dafs in derjenigen vom Schmelzpunkt 138 bis 140°[5]) die m-Bromphtalsäure vorliegt. — Danach ist die Constitution einiger Naphtalinderivate abzuändern, z. B. diejenige des *Dibromamidonaphtalins*[5]) (Schmelzpunkt 105°) und des *Mono-*

[1]) Gazz. chim. ital. 17, 119. — [2]) JB. f. 1880, 462. — [3]) JB. f. 1885, 738. — [4]) Guareschi, JB. f. 1883, 604. — [5]) Faust, JB. f. 1869, 575; v. Pechmann, JB. f. 1879, 588.

bromnitronaphtalins[1]) (Schmelzpunkt 122,5°), in welchen d Bromatome die α-Stellung einnehmen müssen.

Nitroverbindungen der Fettreihe.

S. Kolotoff[2]) erhielt das *Nitroäthan*, in ähnlicher Weise w Kolbe[3]) das Nitromethan, durch Einwirkung von *Kaliumnit* auf *Kaliummonochlorpropionat*. Nach Ihm steht diese Thatsac im Widerspruch mit der Theorie, nach welcher das Nitroäth als Hydroxylaminderivat betrachtet wird.

N. Sokoloff[4]) hat die Einwirkung *schwacher Basen* a *Nitroäthan* studirt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoni im zugeschmolzenen Kolben entsteht nach der Gleichu $3C_2H_5NO_2 + NH_4OH + 2C_2H_6O = C_6H_9NO + NO_2(NH$ $+ 2C_2H_4O + NH_3 + 4H_2O$ eine ölige *Substanz*, C_6H_9N welche ohne Zersetzung destillirbar ist, sich gegen Alkalien i different verhält und auch sonst nichts gemein hat mit den su stituirten Hydroxylaminen. Die Bildung von Hydroxylamin a Nitroäthan ist nach Ihm nicht darauf zurückzuführen, daſs dies Körper die Constitution CH_3–CO–NH–OH besitzt, sondern vi mehr in der Gegenwart des leicht zu Hydroxylamin reduc baren Radicals (NO?) der salpetrigen Säure begründet.

J. Kissel[5]) lieſs *Zinkäthyl* auf *Nitroäthan* einwirken, inde Er gleiche Moleküle derselben in zugeschmolzene Röhren brach und fünf bis sechs Tage in Schnee stellte. Beim Oeffnen d Röhren entwich ein brennbares, mit Sauerstoff explodirend Gas, während die glasartig erstarrte Masse theilweise trübe u krystallinisch wurde. Diese Masse besteht aus wenigstens zw verschiedenen Verbindungen: einer glasartigen und einer kr stallinischen; die erstere reagirt mit Wasser nur schwach, d

---

[1]) Meldola, JB. f. 1885, 755. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 47, 169 (Corres — [3]) JB. f. 1872, 296. — [4]) Bull. soc. chim. [2] 47, 166 (Corresp.); Che Centr. 1887, 1541 (Ausz.). — [5]) Chem. Centr. 1887, 690 (Ausz.); Ber. (Au 1887, 204.

letztere sehr heftig. Die Lösung des krystallinischen Productes in Wasser und verdünnter Schwefelsäure enthielt Nitroäthan und gab beim Destilliren mit Aetzkali eine bei 126 bis 133° siedende Flüssigkeit mit basischen Eigenschaften, deren *Hydrochlorat* Er der Formel $NH(C_2H_5)_2O.HCl$ entsprechend zusammengesetzt fand. Salz und Base gaben alle Reactionen des Hydroxylamins. Eine daneben entstehende zweite Base mit ähnlichen Eigenschaften konnte noch nicht in genügender Menge und rein erhalten werden.

W. R. Dunstan und T. S. Dymond[1]) berichteten in einer Notiz, dafs als *Reductionsproducte* des *Nitroäthans* unter der Einwirkung von Eisenhydroxydul viel Aethylamin, wenig Ammoniak und eine Substanz von stark zwiebelartigem Geruche, welche noch weiter untersucht werden soll, entstehen. *Nitromethan* verhält sich analog, dagegen liefert *Nitrobenzol* nur Anilin. Aus *Aethylnitrit* wird durch dasselbe Reductionsmittel mehr als Zweidrittel des Stickstoffes in Gasform frei gemacht, der Rest erscheint theils als Ammoniak, theils als Aethylamin. Bei gleichzeitiger Anwendung von Kali entsteht eine beträchtliche Menge Kaliumhyponitrit.

G. Götting[2]) beschrieb nach einer eingehenden Vertheidigung der Ansichten Geuthers[3]) über die *Constitution* des *Nitroäthans* gegenüber derjenigen von Meyer[4]), auf welche hier nur verwiesen werden kann, einige Producte der Einwirkung von *Jodalkylen* auf *Natriumnitroäthan.* Zur *Darstellung* des *Nitroäthans* nach der V. Meyer'schen[4]) Methode fand Er es vortheilhaft, das Product der Einwirkung von Jodäthyl auf Silbernitrit erstens mit Hülfe eines Kohlensäurestromes im Oelbade abzudestilliren, zweitens das Destillat sogleich für sich zu rectificiren und nur die flüchtigeren Antheile desselben mit etwas Silbernitrit wieder zusammenzubringen. — Vorversuche lehrten, dafs die Umsetzungen bei der Einwirkung von *Jodäthyl* und anderer Jodalkyle auf *Natriumnitroäthan* am glattesten verlaufen, wenn 2 Mol. Natriumnitroäthan, 1 Mol. Nitroäthan und 2 Mol. Jodalkyl

[1]) Chem. News 56, 132. — [2]) Ann. Chem. 243, 104. — [3]) JB. f. 1874, 330. — [4]) JB. f. 1872, 287 f.

auf einander einwirken. 2 g Natrium wurden in 20 g Alko
gelöst, dazu 10 g Nitroäthan und 14 g Jodäthyl gesetzt,
Mischung in Röhren eingeschmolzen und eine Stunde im koch
den Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entw
unter geringem Druck ein mit gelber Flamme brennbares G
der Inhalt wurde durch Destillation von Alkohol befreit,
Rückstand mit Wasser behandelt, das abgeschiedene Oel
Chlorcalciumlösung gewaschen und nach dem Entwässern
festem Chlorcalcium rectificirt. Wurden die über 170° sieden
Antheile vor der weiteren Destillation in Aether gelöst,
einem basischen Zersetzungsproducte durch Schütteln mit S
säure befreit, der Aether wieder verdunstet, das hinterbleibe
Oel mit den vor 170° siedenden Antheilen vereinigt und du
mehrfache fractionirte Destillation gereinigt, so erhielt Er
bei 166 bis 170° siedendes *Oel* von schwach gelblicher Fa
eigenthümlichem ätherischem Geruche und dem spec. Gewic
1,0102 bei 15°. Es ist der Formel C_5H_7NO entsprechend
sammengesetzt, löst sich in Wasser nur wenig, leicht in Alko
und Aether. Ueber den Siedepunkt erhitzt, zersetzt es s
unter Bildung eines schwarz aussehenden, geringe Mengen ei
in Wasser löslichen, braunen Farbstoffes enthaltenden Harzes
einer nach Pyridin riechenden Base. Die letztere verflüch
sich mit Wasserdämpfen als klares, farbloses Oel; ihr Hyd
chlorat erscheint in wasserlöslichen, stäbchenförmigen Krystall
von beiden reichten die erhaltenen Mengen nicht zur Anal
aus. Neben den genannten Körpern wurden unter den P
ducten der Einwirkung des Jodäthyls auf Natriumnitroät
noch nachgewiesen: Jodnatrium, Jodammonium und Natri
nitrit. Für den Verlauf der Umsetzung giebt Er die Gleich
$9\,C_2H_5NO_2 + 6\,C_2H_5J + 6\,C_2H_5ONa = 6\,C_5H_7NO + 6\,C_2$
$+ 9\,H_2O + 6\,JNa + 3\,NH_2OH$; dabei wird angenommen, dafs
Hydroxylamin unter geeigneten Umständen, wie hier, in salpet
Säure und Ammoniak zerfallen könne. — Die Einwirkung
derer Alkyljodide auf Natriumnitroäthan verläuft analog d
jenigen von Jodäthyl; es entstehen Homologe der *Verbind*
C_5H_7NO, und dieselben Nebenproducte. — Der mittelst *Jodme*

erhaltene *Körper* C_4H_5NO zersetzt sich viel leichter, jedoch in ähnlicher Weise wie die Aethylverbindung; er wurde als zwischen 150 und 160° siedende, rothgelbe Flüssigkeit erhalten, deren Geruch an den der Aethylverbindung erinnert. — Die *Verbindung* C_6H_9NO, mittelst *Propyljodid* dargestellt, ist beständiger, siedet bei 175 bis 178°, riecht schärfer wie die vorigen und greift die Schleimhäute der Nase an. Ihr spec. Gewicht bei 15° beträgt 0,9750. — Die *Substanz* $C_7H_{11}NO$, mittelst *Isobutyljodid* erhalten, siedet bei 182 bis 185° und ist leichter als Wasser. Alle diese Verbindungen liefern, über den Siedepunkt erhitzt, braune Harze und unter Abspaltung von Wasser pyridinähnlich riechende Basen, die aber stets in zur Analyse nicht hinreichender Menge erhalten wurden. — Betreffs der Ansichten Geuther's über die Bildung und Constitution dieser Verbindungen sei auf das Original verwiesen.

O. Wallach[1]) hat das Studium derjenigen Verbindungen begonnen, welche durch Anlagerung der Gruppen N_2O_3 oder N_2O_4 an *ungesättigte Kohlenwasserstoffe* entstehen. Diese Anlagerung verläuft nicht immer in demselben Sinne; die eintretenden Verschiedenheiten sind, wie es scheint, weniger von den eingehaltenen Versuchsbedingungen als von der Structur der angewandten Verbindung abhängig. Als Repräsentant einer grofsen Gruppe von Verbindungen kann das durch Addition von N_2O_4 zu *Amylen* entstehende Product[2]) gelten. Diese Verbindung enthält neben einer Nitratgruppe [$-O(NO_2)$] eine Nitroso- bezw. Isonitrosogruppe; Er bezeichnet sie deshalb als *Nitrosonitrat* oder abgekürzt *Nitrosat*. Die Additionsproducte von N_2O_3 zu Kohlenwasserstoffen sind den vorigen analog constituirt, enthalten statt der Nitrat- die Nitritgruppe (O–NO) und werden dem entsprechend *Nitrosonitrite* oder *Nitrosite* benannt. Diese beiden Classen von Verbindungen tauschen bei der Behandlung mit Basen die Nitrat- oder Nitritgruppe leicht gegen die Radicale NH_2, NHR oder NR_2 aus; dabei entstehen Basen: *Nitrolamine*, welche dieselben Substituenten, die in den Tiemann'schen Amidoximen[3]) $R-C(NH_2)=NOH$, an

[1]) Ann. Chem. 241, 288. — [2]) Guthrie, JB. f. 1860, 449. — [3]) JB. f. 1884, 494.

ein einziges Kohlenstoffatom gebunden sind, an verschiede
Kohlenstoffatomen tragen. Auch Cyankalium, Alkoholate, Acetes
äther u. s. w. reagiren mit den Nitrosaten und Nitrositen leicht u
Bildung gut charakterisirter Verbindungen (siehe unten). —
Darstellung von *Amylennitrosat*, $NO-C_5H_{10}-O(NO_2)$ oder N
$=C_5H_9-O(NO_2)$, löst man 20 ccm Amylen in 40 ccm Eisessig
leitet unter Kühlung mit Eiswasser einen mäfsig starken St
aus arseniger Säure und concentrirter Salpetersäure entwicke
Stickoxyde so lange ein, bis die anfangs blaue Flüssigkeit ei
Farbenumschlag nach Grün zeigt. Man stellt dann einige
in eine Kältemischung und wäscht die abfiltrirten und abgesc
nen Krystalle erst mit wenig Eisessig und dann mit Wa
nach. Aus den Mutterlaugen erhält man durch Fällen
Wasser, Absaugen und Waschen des von Oel durchtränk
Krystallbreies eine weitere Ausbeute, die im Ganzen ca. 50 P
vom angewandten Amylen beträgt. Die aus käuflichem Am
hergestellte Verbindung ist, da dieser Kohlenwasserstoff se
ein Gemenge, nicht ganz einheitlich, wenigstens erhält man du
Umkrystallisiren aus Chloroform oder wenig warmem und tro
nem Benzol neben würfelförmigen und octaëdrischen Krysta
vom Schmelzpunkt 96 bis 97° auch mehr nadelförmige, die
89° schmelzen. Doch vertragen die letzteren ein Umkryst
siren bei hoher Lufttemperatur schlecht, auch entsteht bei
Darstellung in oben beschriebener Weise überwiegend das hö
schmelzende Product; aus diesem Grunde ist für die folgen
Versuche eine Trennung nicht vorgenommen worden. Da
Verbindung in Alkali ganz unlöslich ist, mit Phosphorchlorid
gegen in Chloroformlösung unter Salzsäureentwickelung rea
auch in mehreren Derivaten (siehe unten) unzweifelhaft die =N
Gruppe enthalten ist, so läfst Er es vorläufig unentschieden,
der Körper als Nitroso- oder Isonitrosoverbindung aufzufas
ist. — *Amylennitrolanilin*, $NOH=C_5H_9-NH(C_6H_5)$, entsteht, w
8 g Amylennitrosat, 9 ccm Anilin und 15 bis 20 ccm Alkohol
Rückflufskühler erwärmt, nachdem die Flüssigkeit klar geword
in eine Schale ausgegossen und mit Wasser bis zur Trüb
versetzt werden. Die abgeschiedenen Krystalle, in deren Mut

lauge Anilinnitrat enthalten ist, werden aus heifsem Alkohol umkrystallisirt oder durch Entfärben der neutralen, salzsauren Lösung mit Thierkohle und Wiederfällen mit Ammoniak gereinigt. Die Base schmilzt bei 140 bis 141°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Aether oder Chloroform und heifsem Alkohol, ferner in verdünnten Säuren und heifser verdünnter Natronlauge. Das gut krystallisirende *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{16}N_2O . HCl$, ist in kaltem Wasser nicht ganz leicht löslich. — Natriumnitrit fällt aus der sauren Lösung der Base die *Nitrosoverbindung* $NOH{=}C_5H_9{-}N(NO)C_6H_5$ als krystallinisches Pulver, welches aus warmem Alkohol in Prismen sich abscheidet, deren Schmelzpunkt bei 127 bis 128° liegt; sie ist in Wasser und Säuren nicht, sehr leicht löslich in Natron- oder Kalilauge. Die alkalische Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Stickstoffentwickelung und Abscheidung eines rothen, harzigen Körpers. — Kocht man das Chlorhydrat des Nitrolanilids längere Zeit mit Wasser, oder besser ein bis zwei Stunden mit concentrirter Salzsäure, so bildet sich neben Hydroxylamin eine neue Base, das *Ketoanilid*, $CO{=}[C_4H_9, NH(C_6H_5)]$. Ammoniak scheidet dasselbe zunächst als Oel ab, welches nach einiger Zeit krystallisirt. Umkrystallisirt schmilzt es bei 61 bis 62°, löst sich in heifsem Wasser merklich, sehr leicht in Alkohol und Aether; aus der ätherischen Lösung fällt Salzsäuregas das Chlorhydrat ölförmig, aus der wässerigen Salzlösung Nitriumnitrit eine ölige Nitrosoverbindung. Die Rückverwandlung dieser Ketonbase in Amylennitrolanilin erfolgt beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung derselben mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat bis zur Trockne. — In derselben Weise wie die Anilinverbindung sind die folgenden Amylennitrolamine durch Einwirkung der entsprechenden Basen (2 Mol.) auf Amylennitrosat (1 Mol.) dargestellt. *Amylennitrol-p-toluidin*, $NOH{=}C{=}C_4H_9{-}NH(C_7H_7)$, schmilzt bei 111 bis 112° und ist in kaltem Alkohol nicht sehr löslich. Das Chlorhydrat und Nitrat krystallisiren sehr leicht und sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Ihre *Nitrosoverbindung* krystallisirt aus Alkohol leicht; sie schmilzt bei 147 bis 148°. Kochende Salzsäure zerlegt das Chlorhydrat dieses Nitrolamins in Hydroxyl-

amin und die in Alkohol leicht lösliche, aus verdünntem Alko
in farblosen, bei 98° schmelzenden Krystallen sich abscheide
Ketonbase, $CO=[C_4H_9NH(C_7H_7)]$. Letztere verwandelt sich b
Eindampfen mit Hydroxylaminchlorhydrat wieder in die bei 1
schmelzende Verbindung. — *Amylennitrol-o-toluidin* schmilzt
115°, das *Nitrosoderivat* desselben bei 149 bis 150°. Das
krystallisirende Chlorhydrat ist in Wasser löslicher als das
Paraverbindung. — *Amylennitrol-o-acrisidin*, $C_{12}H_{18}N_2O_2$, hat
Schmelzpunkt 138 bis 139°; sein Chlorhydrat krystallisirt in der
Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. — *Amylennit
piperidin*, $C_{10}H_{20}N_2O$, ist in Alkohol und Aether leicht lös
und krystallisirt aus letzterem hervorragend schön. Schm
punkt 95 bis 96°. Salzsäuregas fällt aus der ätherischen Lös
das Chlorhydrat als Oel, aus dessen concentrirter wässeri
Lösung auf Zusatz von Platinchlorid das sehr lösliche *Pla
doppelsalz*, $(C_{10}H_{20}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$, in Prismen sich abscheidet
Amylennitroldiäthylamin, $C_9H_{20}N_2O$, krystallisirt aus verdünnt
Alkohol in grofsen, bei 71 bis 72° schmelzenden Kryst
blättern. — *Amylennitrolallylamin*, $C_8H_{16}N_2O$, ist in Was
löslich. — Qualitative Versuche zeigten, dafs auch Aethylan
Naphtylamin, Phenylhydrazin, Aethylendiamin und Toluyl
diamin mit Amylennitrosat leicht in Reaction traten. Mit A
moniak verläuft die Reaction träger wie mit den organisc
Basen; neben Ammoniumnitrat entsteht dann ein schwach narkoti
riechendes Oel von basischen Eigenschaften sowie eine and
in Aether unlösliche, krystallisirte organische Substanz, aus
Kali Ammoniak entwickelt und ein narkotisch riechendes
abscheidet. Diese Verbindungen sollen weiter studirt werden.
Mit alkoholischer Lösung von *Natriumäthylat* (1 Mol.) rea
Amylennitrosat unter Abscheidung von Natriumnitrat
Bildung einer Substanz, die, durch Wasser als Oel gefällt, n
einigen Tagen zu einer unter 100° schmelzenden Krystallma
erstarrt. — Werden 5 g *Acetessigäther* und 6 g des Nitrosates
einer Auflösung von 1 g Natrium in 20 ccm Alkohol gefügt,
erfolgt beim Erwärmen die Abscheidung von Natriumnitrat;
Filtrat hinterläfst beim Verdunsten einen Syrup, welcher

Behandlung mit Aether krystallisirt. Die mit Aetheralkohol von harzigen Beimengungen befreiten Krystalle sind in Wasser und Alhohol sehr leicht löslich und der Formel $C_5H_{10}NO-CH=(CO-CH_3,COOC_2H_5)$ entsprechend zusammengesetzt. — Als Producte der Einwirkung von Cyankalium auf *Amylennitrosat* entstehen nicht, wie Guthrie[1]) angab, Kaliumnitrit und eine „Flüssigkeit" von der Zusammensetzung des Nitrils der Pimelinsäure, sondern Salpeter und eine krystallisirbare Substanz von anderer Zusammensetzung, als wie Guthrie fand. — Als *Nitrosite* sind aufzufassen: das *Terpennitrit*[2]) und wahrscheinlich die von Tönnies[3]) aus *Furfurbutylen* und *Anethol* gewonnenen Verbindungen. Diejenige aus Anethol liefert, mit *Piperidin* erwärmt, neben ölförmigen Producten eine in Wasser unlösliche *Base.* Doch sind nicht alle durch Addition von N_2O_3 und N_2O_4 zu ungesättigten Verbindungen entstehenden Producte Nitrosate oder Nitrosite. So sind nach Ihm die von Gabriel[4]) untersuchten, bezüglichen Derivate der Phtalsäure, des Stilbens und der Zimmtsäure, sowie die von Anschütz und Romig[5]) aus unsymmetrischem Diphenyläthan und Diphenyläthylen erhaltenen Verbindungen als *Nitronitrite* aufzufassen. — Werden Stickstoffoxyde (aus arseniger Säure und conc. Salpetersäure) in die Eisessiglösung von *Monobromamylen* [die zwischen 115 bis 125° siedenden Antheile des aus dem Bromadditionsproducte von käuflichem Amylen unter Einwirkung von alkoholischem Kali (1 Mol.) und Fällen mit Wasser entstehenden Oeles] eingeleitet, so scheidet sich ein mit öligen Producten durchtränkter, ultramarinblauer Krystallbrei ab; durch Absaugen, Lösen in wenig Benzol und Zusatz von Petroläther erhält man gefiederte Kryställchen von der Farbe des Kupfervitriols, die sich bei 130 bis 140° ohne zu schmelzen und unter Entwickelung braunrother Dämpfe zersetzen, wobei ein farbloses, hochschmelzendes Product zurückbleibt. Aus den Daten der Analysen läſst sich dafür noch keine rationelle Formel berechnen; Piperidin wirkt darauf schon in der Kälte ein, unter Bildung von sal-

[1]) JB. f. 1861, 665. — [2]) Dieser JB.: weiter unten. — [3]) JB. f. 1878, 329. — [4]) JB. f. 1885, 1492 f. und 1505; f. 1886, 1412 f. — [5]) JB. f. 1886, 673.

petriger Säure und eines krystallisirbaren, farblosen, stark br
haltigen, sublimirbaren, campherartig riechenden Körpers,
weder saure noch basische Eigenschaften besitzt.

Nitroverbindungen der aromatischen Reihe.

Fr. Sandmeyer[1]) ist es gelungen, vermittelst der
Ihm[2]) früher angegebenen eigenthümlichen Wirkung der Cu
salze auf *Diazokörper*, in *aromatischen Verbindungen* die *Am*
durch die *Nitrogruppe* zu ersetzen. Das nicht existirende Cu
nitrat läfst sich durch fein zertheiltes Kupferoxydul erset
doch hat der Mangel einer löslichen Controlsubstanz auch
geringere Ausbeute zur Folge. Das *Amin* wird in genau 2
verdünnter Salpetersäure (oder 1 Mol. verdünnter Schwefelsä
nicht aber Salzsäure) gelöst, der Lösung oder dem Krystall
unter Kühlung die Hälfte einer Lösung von 2 Mol. Natriumn
und nach erfolgter Diazotirung der Rest derselben zugege
Die klare Lösung läfst man in kleinen Portionen zu
geschlämmtem Kupferoxydul fliefsen und treibt nach beend
Stickstoffentwickelung die gebildete Nitroverbindung mit Wa
dämpfen über. Den *Kupferoxydulschlamm* bereitet man
besten durch Reduction von Kupfervitriol (50 g in 100 g koc
dem Wasser) mit Traubenzucker (15 g) und Natron (20 g in
Wasser). Wenn der dicke Brei dünnflüssig geworden, kühlt
rasch ab und neutralisirt mit Essigsäure. — Er hat auf d
Weise *Anilin* in *Nitrobenzol* (42 Proc. der theoretischen A
beute), *p-Monobromanilin* in *p-Monobromnitrobenzol* (aus 17 g
und *β-Naphtylamin* in *β-Mononitronaphtalin* verwandelt. Letzt
erhielt Er in einer Menge von 0,5 g aus 7 g Naphtylamin
allen von Lellmann und Remy[3]) angegebenen Eigenscha

G. Ciamician und P. Silber[4]) setzten eine *alkoholi*
Lösung von *Nitrobenzol* während einiger Monate dem Son

---

[1]) Ber. 1887, 1494. — [2]) JB. f. 1884, 467; f. 1885, 860 u. 1473. — [3]
f. 1886, 677. — [4]) Gazz. chim. ital. 16, 538; Ann. chim. farm. [4] 5, 1

lichte aus und fanden, dafs nach dieser Zeit die Flüssigkeit dunkelbraun geworden und schwach saure Reaction angenommen hatte. Es konnten darin Aldehyd, geringe Mengen Anilin und noch geringere einer chinolinartig riechenden Base, vielleicht *Chinaldin*, nachgewiesen werden. Die Hauptmenge des Nitrobenzols blieb unverändert.

Istrati[1]) unterwarf das *p-Dichloräthylbenzol*[2]) der Einwirkung einer Mischung von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure, durch Kochen am Rückflufskühler während sechs Tagen, unter Zufügung neuer Salpetersäure an jedem Tage. Als der flüssige Körper vollständig in eine feste, krystallinische, in dem warmen Säuregemisch sich vollkommen lösende Masse verwandelt war, wurde mit viel kaltem Wasser gefällt und der Niederschlag ausgewaschen. Dieses Product ist nicht einheitlich, es läfst sich vielmehr, am besten durch Behandlung mit kochendem Wasser, in die beiden folgenden Verbindungen trennen: 1) *Mononitro-p-dichloräthylbenzol*; dieses ist in heifsem Wasser leicht löslich, 1400 ccm Wasser von 20° lösen einen Gramm; es löst sich ferner sehr leicht in Alkohol wie Aether und erscheint in Krystalllamellen, die bei 175° schmelzen. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer, wird durch Bleisalze nicht gefällt und durch Permanganat nicht oxydirt. Eisenchlorid erzeugt einen hellgelben Niederschlag. 2) *Trinitro-p-dichloräthylbenzol*; dasselbe ist nicht in kaltem und kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Es stellt kleine, harte Krystalle vor, die bei 195° unter Zersetzung schmelzen. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung nach 12 Stunden einen geringen Niederschlag. — Kocht man *p-Dichlordiäthylbenzol*[3]) (100 g) zunächst 12 Stunden mit rauchender Salpetersäure (500 ccm) allein und dann, nach Zusatz einer Mischung aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure, noch einmal 12 Stunden und fällt dann mit Wasser, so erhält man ein Gemisch zweier isomerer Körper, von denen der eine, in Alkohol schwerer lös-

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 48, 41. — [2]) JB. f. 1885, 747. — [3]) JB. f. 1885, 748.

liche, bei 82°, der leichter lösliche bei 150° schmilzt. Der letz
besitzt einen starken aromatischen, an Moschus erinnern
Geruch.

Friedrich Mayer[1]) hat die Säure $C_9H_{12}N_2SO_5$, welche
früher aus *Trinitro-ψ-cumol*[2]) erhielt, näher untersucht.
Salze erwiesen sich als nicht einheitliche Verbindungen.
man die Säure in concentrirter Schwefelsäure und erwärmt
140 bis 150°, so scheidet sich *Mononitro-ψ-cumidinsulfat*[3]) ab;
Spaltung in letztere Verbindung und freie Schwefelsäure erf
quantitativ beim Erhitzen mit Salzsäure oder Wasser allein
180°: $2(C_9H_{12}N_2SO_5) + 2H_2O = (C_9H_{12}N_2O_2)_2 . H_2SO_4 + H_2$
Diese Reaction verläuft so glatt, dafs der beste Weg für
Gewinnung des Nitropseudocumidins der Durchgang durch
schwefelhaltige Säure ist. Synthetisch erhält man die letztere n
Limpricht's[4]) Methode durch vierstündiges Erhitzen des Ni
ψ-cumidinsulfats mit Schwefelsäuremonochlorhydrin auf 165°.
betrachtet vorläufig die Verbindung als eine *Mononitro-ψ-cumi*
sulfosäure, $C_6(CH_3)_{3[1,3,4]}$, $NO_{2[2]}$, $SO_3H_{[5]}$, $NH_{2[6]}$. *Acetnitro*
cumidinsulfosäure, $C_9H_{11}N_2SO_5-C_2H_3O$, entsteht beim Koc
mit dem 10- bis 15 fachen Essigsäureanhydrid; sie schmilzt
circa 230° unter Zersetzung, löst sich in Wasser und Alko
leicht, schwer in Aether. — Die angenommene Stellung
Nitro- zur Amidogruppe in der Säure und folglich auch
Nitropseudocumidin ergiebt sich erstens aus der Bildung
m-Pseudocumylendiamin, $C_6H(CH_3)_{3[1,3,4]}(NH_2)_{2[2,6]}$, aus bei
durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Diese Base löst
leicht in Benzol und scheidet sich daraus auf Zusatz von Lig
in derben, centimeterlangen Nadeln, vom Schmelzpunkt 84°,
Sie giebt die Metadiamine charakterisirende Farbenreactio
mit Natriumnitrit und Diazobenzolsulfosäure; Nitrosodimet
anilin fällt aus der essigsauren Lösung einen prachtvollen, d
Witt'schen Toluylenroth[5]) analogen *Farbstoff*; Eisenchlorid fä
die Lösung intensiv dunkelroth. Es gelang ferner, das du

---

[1]) Ber. 1887, 966. — [2]) JB. f. 1886, 669. — [3]) Fittig u. Laubing
JB. f. 1868, 366. — [4]) JB. f. 1883, 1577. — [5]) JB. f. 1879, 1175.

Eliminirung der Amidogruppe aus dem Nitro-ψ-cumidin entstehende *Mononitro-ψ-cumol* bezüglich seiner Stellung aufzuklären. Dasselbe stellt im rohen Zustande ein Oel vor und erscheint nach dem Gefrierenlassen und Absaugen auf Thon als bei 30° schmelzende Krystalle. Die Reduction mit alkoholischer Zinnchlorürlösung [1]) führt zu einem flüssigen, bei — 15° noch nicht erstarrenden, bei 236° (uncorr.) siedenden *ψ-Cumidin*, dessen *Acetylverbindung* bei 186° schmilzt. Diese neue Base ist von den beiden bekannten ψ-Cumidinen [2]) verschieden und stellt daher das dritte mögliche der Formel $C_6H_2 \equiv [(CH_3)_{3[1,3,4]}, NH_{2[2]}]$ vor; sie ist wahrscheinlich identisch mit dem flüssigen ψ-Cumidin, welches Nölting und Forel [3]) aus α-o-Xylidin erhielten.

Bei G. Sumao's [4]) Versuchen über *Mononitro-* und *Azocymol* hat sich die Methode Fittica's [5]) zur Darstellung des ersteren nicht bewährt. Die besten Resultate erhielt Er bei Anwendung essigsaurer Lösung sowohl des Cymols als der Salpetersäure unter fortwährender Kühlung mit Eis. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen und mit Aether ausgeschüttelt. Er hat daraus *Azocymol* [6]) dargestellt, und zwar durch Reduction mit alkalischer Zinnchlorürlösung, mit Zinkspänen und Aetzkali, am vortheilhaftesten indeſs mittelst Natriumamalgam. Den bekannten [6]) Eigenschaften des Azocymols ist hinzuzufügen, daſs dasselbe rhombisch krystallisirt (Axenverhältniſs $a:b:c = 0{,}978284:1:1{,}567289$; Combinationen der basischen (?) Pyramide mit dem basischen Pinakoid), in Benzol, Chloroform, Aether, Petroläther und heiſsem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich ist. Auch Schwefelsäure und Essigsäure lösen es, Wasser fällt es daraus unverändert. Wirken Natriumamalgam oder Zinkspäne und Aetzkali auf die alkoholische Lösung ein, so entsteht die Hydroverbindung, die sich aber so auſserordentlich leicht oxydirt, daſs ihre Reindarstellung bis jetzt nicht gelang.

A. F. Holleman [7]) hat Seine [8]) Versuche mit dem *ver-*

---

[1]) Vgl. Anschütz u. Häusler, JB. f. 1886, 661. — [2]) Vgl. Schaper, JB. f. 1867, 699 u. Edler, JB. f. 1885, 682. — [3]) JB. f. 1885, 892. — [4]) Chem. Centr. 1887, 752 (Ausz.). — [5]) JB. f. 1873, 363. — [6]) Vgl. Werigo, JB. f. 1864, 532. — [7]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 6, 60. — [8]) JB. f. 1886, 675 f.

meintlichen β-Nitrocymol[1]) fortgesetzt und berichtete darü ausführlicher. In einer Ausbeute von 12 bis 15 Proc. vom gewandten Cymol erhielt Er den Körper nach der folgen Modification von Fittica's[1]) Methode. 20 g Cymol werden auf mal zu 200 g rother Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht gege und beide Flüssigkeiten durch Hindurchleiten eines continuirlic Luftstromes von mäfsiger Geschwindigkeit gemischt. (Die weichenden Dämpfe enthielten Kohlensäure.) Nachdem die T peratur, welche nicht über 50° steigen darf, wieder nor geworden, giefst man in Eiswasser, bringt die nach eini Stunden halbfest gewordene Masse auf einen mit Glaswolle stopften Trichter, entfernt durch Absaugen eine ölige Subst und wäscht die zurückbleibenden Krystalle so lange mit Was bis sie weifs werden. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol Mutterlaugen enthalten p-Toluylsäure) und schliefslich du freiwillige Verdunstung der Schwefelkohlenstofflösung werden gereinigt. Dem über die Eigenschaften des Körpers Bekann ist hinzuzufügen, dafs derselbe sich leicht löst in Essigsäure heifsem Alkohol, in Aceton, Benzol, Chloroform, Schwefelkoh stoff und Aether bei gewöhnlicher Temperatur, wenig in kal Alkohol, kaltem und kochendem Petroläther. Die Analysen die Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode von Raou führen zur Formel $C_{18}H_{16}N_2O_4$. — Sowohl bei Behandlung wässeriger wie alkoholischer Lauge oder mit concentri Schwefelsäure, ferner bei der Einwirkung von Natriumamal oder Zinnchlorür auf die alkoholische Lösung entsteht *p-Tol säure* oder (bei Gegenwart von Alkohol) deren *Aethyläther* (Sie punkt zu 230 bis 233° gefunden). Der Stickstoff tritt entwe als Ammoniak aus oder in Form von Blausäure (Zinnchlorür). Dem Reductionsproducte[3]), welches unter der Einwirkung Zink und Essigsäure gebildet wird, kommt die Formel $C_{18}H_1$ zu. Zur Darstellung dieser Verbindung trägt man in eine schw siedende Mischung von 80 g Eisessig und 30 g Wasser ein inn

---

[1]) Landolph, JB. f. 1873, 367; Fittica, JB. f. 1873, 363; v. Geri ten, JB. f. 1878, 435; Widmann u. Bladin, JB. f. 1886, 600. — [2]) J 1883, 84 u. f. 1884, 121. — [3]) JB. f. 1886, 676.

Gemenge von 2 g des reinen Körpers $C_{18}H_{16}N_2O_4$ und 40 g Zinkstaub in kleinen Portionen ein, jedesmal abwartend, bis eine entstehende hellbraune Färbung verschwunden ist. Man giefst dann in kaltes Wasser und krystallisirt den mit Wasser ausgewaschenen voluminösen Niederschlag zwei- bis dreimal aus Alkohol um. Die Verbindung erscheint dann in schwach rosa gefärbten, bei 159° schmelzenden Nädelchen, welche oberhalb ihres Schmelzpunktes sich zersetzen, sich schwer in kaltem Alkohol und Petroläther lösen, ziemlich dagegen in kochendem Alkohol und Benzol, nicht in concentrirter Salzsäure und in Alkalien. Wie bereits berichtet [1], verhält sich die Verbindung bei der Behandlung mit Chloracetyl, Ammoniak und Schwefelphosphor wie die von Paal [2]) und von Knorr [3]) studirten Diketone der Stellung 1, 4. Dem entsprechend ist ihr die Structurformel $CH_3-C_6H_4-CO-CH_2-CH_2-CO-C_6H_4-CH_3$ zuzuertheilen. Nachzutragen ist, dafs das bei 197° schmelzende *Di-p-tolylpyrrol*, $C_{18}H_{17}N$, in Form kleiner Blättchen von bläulichem Scheine krystallisirt, und das bei 171° schmelzende *Di-p-tolylthiophen*, $C_{18}H_{16}S$, in farblosen, der vorigen Verbindung gleichenden Blättchen erscheint, welche sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, leicht in kochendem, schwer in kaltem Alkohol löslich sind. — *Synthetisch* erhielt Er dieses Diketon nach einer von Claus und Wollner [4]) angegebenen Modification der Aluminiumchlorid-Methode. Eine Mischung von Toluol (100 g) und Succinylchlorid (30 g) läfst man zu Aluminiumchlorid (100 g), welches mit einer Schicht Schwefelkohlenstoff bedeckt ist, zufliefsen; nach beendeter Salzsäureentwickelung giefst man in Wasser, befreit die zu Boden sinkende Flüssigkeit mittelst Wasserdämpfen von Schwefelkohlenstoff und Toluol, kocht die zurückbleibende Masse wiederholt mit Alkohol aus und reinigt die beim Abkühlen sich ausscheidenden Blättchen durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Essigsäure. — Weder in der Kälte noch in der Wärme wird die Verbindung $C_{18}H_{18}O_2$ in alkoholischer oder essigsaurer Lösung von Salpetersäure angegriffen. Nur durch Kochen der Substanz

---

[1]) JB. f. 1886, 676. — [2]) JB. f. 1884, 1288; f. 1885, 1201. — [3]) JB. f. 1884, 948; f. 1885, 805; f. 1886, 1656. — [4]) JB. f. 1885, 1644; vgl. JB. f. 1886, 1647 f. (Claus).

mit rauchender Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht entsteht ei
stickstoffhaltige, bei 138⁰ schmelzende Verbindung, die aber ni
weiter untersucht wurde. — In starkem alkoholischem Ammoni
löst sich die Verbindung $C_{18}H_{16}N_2O_4$ mit gelbgrüner Farbe; be
Verdunsten hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, a
welchem Er zwei krystallisirbare Substanzen isoliren konnte. I
eine derselben, *p-Toluylsäureamid*, bleibt bei der Behandlung r
Aether gröfstentheils ungelöst, den Rest desselben erhält m
durch Verjagung des Aethers und Ausziehen des Rückstan
mit Benzol. In dem letzteren befindet sich die zweite Verbindu
($C_{10}H_6N_3O_2$?); diese schmilzt bei 162°, wurde aber in für e
gehendere Untersuchung nicht ausreichender Menge erhalten.
die Literaturangaben [1]) über den Schmelzpunkt des p-Tolu
säureamids bedeutend differiren, so hat Er dasselbe zum Vergle
durch Erhitzen von p-toluylsaurem Ammon auf 230° dargeste
Für den auf diesem und dem obigen Wege erhaltenen Kör
fand Er den Schmelzpunkt zu 158 bis 159°. — Beim Erhit
der Verbindung $C_{18}H_{16}N_2O_4$ (2 g) mit concentrirter Salzsä
(10 ccm) im Rohre auf 140° entstehen Kohlensäure, Kohlenox
p-Toluylsäure und Salmiak. Durch längeres Kochen mit star
Salzsäure am Rückflufskühler werden neben den eben genann
Producten noch Hydroxylamin und kleine Mengen Oxalsä
gebildet. — Wird *p-Tolylmethylketon* [2]) mit seinem zehnfac
Gewichte Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht zusammengebra
und die Flüssigkeiten vorsichtig gemischt, bis ein Tropfen
über der Säure schwimmenden Oeles beim Reiben mit dem Gl
stabe auf einem Uhrglase fest wird, die Mischung sodann
kaltes Wasser gegossen und die ausgeschiedene feste Masse
Alkohol umkrystallisirt, so erhält man in quantitativer Ausbe
das sogenannte β-Nitrocymol auf diesem *synthetischen* Wege.
Mit Berücksichtigung des ganzen Verhaltens des Körpers erth
Er dem vermeintlichen β-Nitrocymol die allerdings noch wei
zu begründende Structurformel $CH_3–C_6H_4–CO–C(NOH)–C(N$

---

[1]) Spica, JB. f. 1875, 747; Fischli, JB. f. 1879, 685. — [2]) Cla
JB. f. 1886, 1647 f. (p-Methylphenylmethylketon).

$-CO-C_6H_4-CH_3$, d. i. *symmetrisches Di-p-toluyldiisonitrosoäthan.* — Die Analysen eines Productes der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den Körper, welches in gut ausgebildeten Krystallen (in der Hauptaxe verlängerte Rhomboëder) vom Schmelzpunkte 167° erhalten wurde, lassen es zweifelhaft, ob dasselbe eine Acetylverbindung oder ein Additionsproduct mit Essigsäureanhydrid vorstellt.

W. Roser[1]) erhielt das *p-Dinitrodibenzyl*[2]) durch Eintragen von *p-Mononitrobenzylchlorid*[3]) in stark alkalische Zinnchlorürlösung und Erwärmen auf 80 bis 90°, wobei nach Witt[4]) die Bildung einer Azoverbindung zu erwarten gewesen wäre. Das Reactionsproduct war nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Essigsäure rein, schmolz bei 179° (nach früheren Angaben bei 178°) und lieferte mit Zinn und Salzsäure reducirt bei 134° schmelzendes *Diamidodibenzyl* (Schmelzpunkt desselben nach früheren Angaben 132°).

Eug. Lellmann[5]) beschrieb ein verbessertes und vereinfachtes Verfahren zur Darstellung des *β-Mononitronaphtalins*[6]). Das bei 171° schmelzende Gemisch der Nitroacetnaphtalide[7]) wird mit nur 60 Proc. der früher[8]) angegebenen Menge Kalihydrat (als 4procentige wässerige Lösung zu 10 g Substanz in 150 ccm Alkohol) verseift. Die o-Acetverbindung wird nicht angegriffen und scheidet sich beim Erkalten in kleinen gelben Nädelchen ab, während das p-Nitronaphtylamin in gröfseren braunen Nadeln erscheint; durch Auslesen oder Schlämmen mit kaltem Alkohol (die Acetverbindung ist leichter) kann eine annähernde Trennung erzielt werden. Oder man fällt nach der Verseifung mit Wasser, übergiefst den abgeprefsten Niederschlag mit 100 ccm Wasser nebst ebenso viel Alkohol und fügt 10 bis 20 ccm englische Schwefelsäure langsam hinzu. Eine Digestion bei 60 bis 70° bringt das p-Nitronaphtylamin in Lösung, die rückständige Acetverbindung

---

[1]) Ann. Chem. 238, 363. — [2]) Stelling u. Fittig, JB. f. 1865, 550; Leppert, JB. f. 1876, 420. — [3]) Vgl. Strakosch, JB. f. 1872, 652 u. f. 1873, 376; Lellmann u. Stickel, JB. f. 1886, 788 f. — [4]) JB. f. 1885, 1059. — [5]) Ber. 1887, 891. — [6]) JB. f. 1886, 679. — [7]) JB. f. 1884, 772. — [8]) JB. f. 1886, 677 (woselbst übrigens, wie im Original, keine Vorschrift steht).

ist nach einmaligem Umkrystallisiren rein. Den Vorzug al
verdient das folgende Verfahren: Das durch Krystallisation od
Wasserzusatz aus der alkalisch-alkoholischen Flüssigkeit a
geschiedene Gemisch wird nach dem Absaugen in heifsem Alkol
gelöst und mit Aethylnitrit versetzt. Man saugt den entstanden
braunen Niederschlag sofort ab und gewinnt aus dem Filtra
durch Krystallisation das o-Nitroacetnaphtalid. Die Verseifu
des letzteren gestaltet sich einfacher, wie nach dem frühere
Verfahren, wenn 4 g der reinen Verbindung mit 80 ccm Alkol
zum Sieden erhitzt, 60 ccm concentrirte Salzsäure zugefügt u
bis zur vollständigen Lösung weiter gekocht wird. Beim Erkalt
krystallisirt o-Nitronaphtylamin in einem für die Darstellun
des β-Nitronaphtalins geeigneten Zustande heraus.

A. Gimbel [3]) berichtete über einige mit dem *Nitrosoanthro*
angestellte Versuche. Bei der Behandlung mit verschieden
Reductionsmitteln (namentlich Jodwasserstoff und Phosphor, sa
saurem Chromoxydul in Eisessiglösung u. a.) entsteht in gering
Menge eine in Salzsäure farblos lösliche, durch Ammoniak
eigelben Flocken ausfallende Base, die sich an der Luft se
schnell oxydirt unter Verlust der basischen Eigenschaften.
Salzsaures Hydroxylamin und Phenylhydrazin lassen das Nitro
anthron in alkoholischer Lösung unverändert. — Beim Erwärm
mit Brom (gleiche Moleküle) in Schwefelkohlenstoff auf 75°
Rohre entsteht neben salpetriger Säure und Stickoxyd das *Dibro
anthracen* vom Schmelzpunkt 221° [5]). Dasselbe Dibromanthra
entsteht auch beim Erhitzen mit concentrirter Bromwasserst
säure im Rohre auf 260° nach der Gleichung $3\,C_{14}H_9NO_2 + 7\,H$
$= 3\,C_{14}H_8Br_2 + NH_4Br + N_2O_3 + 3\,H_2O$. — Läfst man Brom
trockenes Nitrosoanthron einwirken, zieht nach dem Verjagen
Ueberschusses mit wenig kaltem Benzol aus und fällt mit Petr
äther, so entsteht ein weifser, flockiger Niederschlag, der
Gemisch mehrerer Additionsproducte *gebromter Anthracene*
Brom darstellt. Die Producte sind verschieden, je nach der

---

[1]) JB. f. 1886, 677. — [2]) JB. f. 1886, 679. — [3]) Ber. 1887, 974.
[4]) Liebermann und Lindemann, JB. f. 1880, 499. — [5]) Graebe
Liebermann, JB. f. 1868, 393.

gewandten Menge Brom, sind amorphe, gegen 260° unter Bromentwickelung schmelzende Pulver, welche mit alkoholischem Kali hochbromirte Anthracene liefern. — Mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 180° erhitzt, entsteht ein Gemisch von Mono- und Dichloranthracen, welches bei der Oxydation mit Chromsäure glatt in Anthrachinon übergeht. — Beim Erhitzen mit 20procentiger Chlorkohlenoxydlösung (in Benzol) auf 160° entsteht Dichloranthracen. — *Untersalpetersäureanthracen* [1]) verhält sich gegen überschüssiges Brom wie das Nitrosoanthron.

Wenn man, einer Notiz von E. Jandrier [2]) zufolge, einer warmen gesättigten Lösung von Acenaphten in Eisessig tropfenweise Salpetersäure von 1,34 spec. Gewicht zufügt, so bildet sich *Mononitroacenaphten*. Dasselbe kann leicht durch Krystallisation aus Alkohol, Aether oder Essigsäure gereinigt werden, löst sich sehr leicht in der Wärme in diesen Lösungsmitteln und scheidet sich beim Abkühlen in weifsen, seidenglänzenden Büscheln ab, die bei 155° schmelzen. Es sublimirt bei niederer Temperatur in hellgelben Nadeln. Zink und Salzsäure oder Eisen und Essigsäure reduciren in alkoholischer Lösung leicht zu einem *Amidoderivat*, welches sich bei mäfsiger Oxydation blauviolett, bei Behandlung mit Chromsäuregemisch oder Chlorkalk dagegen grün färbt. Das Diazoderivat liefert mit Phenol einen gelben, mit β-Naphtol oder dessen Disulfosäuren scharlach oder ponceau aussehende Farbstoffe.

Amine der Fettreihe.

A. Geuther [3]) hat neue *Tri-*, *Penta-* und *Heptajodide* sowie *Enneajodide* von *Ammoniumbasen* untersucht, welche gröfstentheils von M. Lange dargestellt worden waren und von O. Lüdecke [4]) krystallographisch bestimmt wurden. Um die

[1]) Liebermann und Lindemann, JB. f. 1880, 499. — [2]) Compt. rend. 104, 1858. — [3]) Ann. Chem. 240, 66. — [4]) Siehe die nachfolgende Abhandlung.

Tri- und Pentajodide zu erhalten, bringt man berechnete M
gen der einfachen Jodide und von Jod in heifser, alkoholis
Lösung zusammen, während bei der Darstellung der höh
Jodide in der Kälte mit Jod gesättigter Alkohol zur Anwend
gelangt. Die Bestimmung des Jods geschah durch Lösen
über Schwefelsäure getrockneten Substanz in überschüssiger,
dünnter, wässeriger Lösung von schwefliger Säure, Verjagen
Ueberschusses der letzteren in gelinder Wärme, Fällen mit
berlösung u. s. w. — *Tetramethylammoniumenneajodid*, $N(CH_3$
ergab sich neben dem Pentajodide, als behufs der Darstell
von Heptajodid 1 Mol. Tetramethylammoniumjodid mit 6
Jod in einer kalt gesättigten, alkoholischen Jodlösung in
Wärme aufgelöst wurde. Beim Erkalten der Lösung schied
das Pentajodid, $N(CH_3)_4J_5$, in dicken, rhombischen Tafeln
das Enneajodid in dünnen, einseitig zugespitzten Blättchen
welche beziehungsweise bei 130 und 110° schmolzen. Um
Enneajodid ganz rein zu gewinnen, werden die berechneten M
gen Monojodid und Jod in kalt gesättigter, alkoholischer J
lösung in der Wärme aufgelöst. Beim Erkalten scheidet
die Verbindung aus. Dies Jodid ist grünmetallglänzend, ähn
wie das Pentajodid. Das *Heptajodid* wurde nicht erhalten.
Tetraäthylammoniumheptajodid, $N(C_2H_5)_4J_7$, ergiebt sich lei
wenn man 1 Mol. Monojodid und 6 Mol. Jod in alkoholis
Jodlösung auflöst und erkalten läfst. Der Körper zeigt viol
schwarze, bei 108° schmelzende Blättchen. — *Phenyltrimet
ammoniumtrijodid*, $N(C_6H_5)(CH_3)_3J_3$, bildet braune, bei 1
schmelzende Blättchen. Dafert[1]) hatte 116° angegeben.
Phenyltrimethylammoniumpentajodid, $N(C_6H_5)(CH_3)_3J_5$, stellt gr
stark metallglänzende, bei 82° schmelzende Nadeln vor, währ
Dafert[1]) 87° gefunden hatte. — *Phenyltrimethylammoniumhe
jodid*, $N(C_6H_5)(CH_3)_3J_7$, bildet dünne, blauviolette Nädelc
vom Schmelzpunkte 65°. — *Phenyldimethyläthylammoniumtrijo*
$N(C_6H_5)(CH_3)_2(C_2H_5)J_3$, stellt dunkelviolette, bei 81° schmelze
Blättchen vor. — *Phenyldimethyläthylammoniumpentajodid*, N(C

[1]) JB. f. 1883, 687 (*Trimethylphenyliumtri-* und *-pentajodid*).

$(CH_3)_3(C_2H_5)J_5$, bildet dunkelblaugrüne, metallglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 50°. — *Phenyldimethyläthylammoniumheptajodid*, $N(C_6H_5)(CH_3)_2(C_2H_5)J_7$, stellt bei 45° schmelzende, blauviolettschwarze Blättchen vor. — *Trimethyläthylammoniumpentajodid*, $N(CH_3)_3(C_2H_5)J_5$, erscheint in dunkelgrünen Tafeln und schmilzt bei 26°, nicht aber bei 68°, wie Müller[1]) angegeben hatte. — *Trimethyläthylammoniumenneajodid*, $N(CH_3)_3(C_2H_5)J_9$, resultirte neben dem Pentajodid bei dem Versuche, das Heptajodid zu bereiten. Das unter Anwendung der berechneten Mengen Jod bereitete Enneajodid bildete schwarzgrüne Krystalle vom Schmelzpunkt 38°. — *Triäthylmethylammoniumpentajodid*, $N(C_2H_5)_3(CH_3)J_5$, stellte dunkelgrüne, bei 16° schmelzende Blättchen und *Triäthylmethylammoniumheptajodid*, $N(C_2H_5)_3(CH_3)J_7$, dunkelbraunviolette Blättchen vom Schmelzpunkt 42° vor. — Was die allgemeinen Eigenschaften dieser Polyjodide anbelangt, so sind die Tri- und Heptajodide rothbraun bis violettbläulich, die Penta- und Enneajodide grün. Für die Krystallform ergab sich keine Gesetzmäſsigkeit. — Derselbe stellt in einer beigefügten Tabelle die seither dargestellten *Perjodide* zusammen. Bei den bisher als *Sesqui-*, *Di-*, *Tetra-* und *Hexajodide* angesehenen Verbindungen *natürlicher Basen* läſst sich aus obigem Farbengesetze folgern, daſs Gemische von Jodiden vorgelegen haben, welchen die verdoppelten Formeln zukommen, und welche theils aus niedrigen, theils aus höheren Jodiden bestanden. Betreffs dieser Tabelle sei auf das Original verwiesen. — Der Grund für die specifische Farbe der Tri- und Heptajodide einerseits und der Penta- und Enneajodide andererseits kann nur in demjenigen Theil des Jods, welcher als Polyjodid zur Verbindung getreten ist, gesucht werden, also in den Complexen J_2 und J_6 resp. J_4 und J_8, welche beziehungsweise unter einander durch die Constitution abweichen müssen. Für letztere giebt Geuther verschiedene Schemata an, auf welche verwiesen sei. Im Polyjod der Tri- und Heptajodide werden 6, in demjenigen der Penta- und Enneajodide 8 Mol. Jod angenommen. Das Jod figurirt da-

[1]) JB. f. 1858, 342.

bei als siebenwerthig. — Aus der bläulichen Oberflächenf
des Jods kann gefolgert werden, dafs das *krystallisirte Jod*
Molekulargröfse n (J_6) habe. Dem *flüssigen Jod* würde der
druck n(J_4) und dem gasförmigen die Formel n(J_2) zukom

O. Lüdecke[1]) hat die von Geuther[2]) beschriebenen *P*
jodide von *Ammoniumbasen* krystallographisch untersucht.
Tetramethylammoniumenneajodid, $(CH_3)_4NJ_9$, krystallisirt w
scheinlich rhombisch. Die mikroskopisch kleinen Krystalle
tafelförmig nach $0P$; aufserdem zeigen sich die Formen ∞
$\infty\bar{P}\infty$ und ∞P. — *Tetraäthylammoniumheptajodid*, $(C_2H_5)_4$
bildet schwarzbraune, rhombische Krystalle, an welchen sich
Formen $0P$, $\infty\breve{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$ und ∞P zeigen. — *Phenyltrime*
ammoniumtrijodid, $(C_6H_5)(CH_3)_3NJ_3$, krystallisirt gleichfalls rh
bisch. Es waren die Formen $0P$, $\infty\breve{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$ und ∞P
treten. — *Phenyltrimethylammoniumpentajodid*, $(C_6H_5)(CH_3)_3$
krystallisirt monoklin[3]). $a : b : c$ ist = 1,7943 : 1 : 1,2511,
69° 43′. Die Krystalle wiesen die Combinationen $\infty P\infty$ (
$\infty P\infty$ (010), $0P$ (001), ∞P (110), $\infty P 2$ (210) und + 2
(201) auf. Es wurden die Winkel gemessen: $(\bar{1}00):(00\bar{1})$ =
17′; (100) : (110) = 120° 43′ und $(20\bar{1}):(00\bar{1})$ = 111° 33′
Phenyltrimethylammmoniumheptajodid, $(C_6H_5)(CH_3)_3NJ_7$, kryst
sirt wahrscheinlich monoklin. Die Krystalle sind tafelförmig
$\infty P\infty$. Aufserdem existiren die Combinationen $0P$ und ∞P ∞
Phenyldimethyläthylammoniumtrijodid, $(C_6H_5)(CH_3)_2(C_2H_5)NJ_3$,
stallisirt hexagonal rhomboëdrisch. Der Winkel des Rhomboë
ist 72° 48′. — *Phenyldimethyläthylammoniumpentajodid*, $(C_6H_5)(C$
$(C_2H_5)NJ_5$, bildet dunkelgrüne, chloritähnliche Blättchen. —
nyldimethyläthylammoniumheptajodid, $(C_6H_5)(CH_3)_2(C_2H_5)NJ_7$, s
schwarzblaue Krystalle vor, deren System sich nicht bestim
liefs. — *Trimethyläthylammoniumpentajodid*, $(CH_3)_3(C_2H)_5$
scheint rhombisch zu krystallisiren, und zwar scheinen die C
binationen $0P$, $\infty P\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, ∞P und $\breve{P}\infty$ vorzuliegen.
(unmefsbaren) Krystalle sind tafelförmig. — *Trimethyläthylam*
niumtrijodid, $(CH_3)_3(C_2H_5)NJ_3$, welches nach Müller[4]) rhomb

[1]) Ann. Chem. 240, 85. — [2]) Siehe die vorstehende Abhandlung
[3]) Vgl. auch Schorschmidt, JB. f. 1883, 687. — [4]) JB. f. 1858, 341.

krystallisiren sollte, gehört vielmehr dem regulären Systeme an. Es erscheint in kleinen Würfelchen, combinirt mit den Flächen des Pyramidenwürfels. Die Krystalle sind parallelflächig hemiëdrisch. — *Triäthylmethylammoniumtrijodid*, $(C_2H_5)_3(CH_3)NJ_3$, liefs sich nicht krystallographisch bestimmen. — *Tetraäthylammoniumtrijodid*, $(C_2H_5)_4NJ_3$, ergab ziemlich genau die von Haidinger[1]) verzeichneten Werthe. — *Tetramethylammoniumpentajodid*, $(CH_3)_4NJ_5$, bildet monokline Krystalle mit den Combinationen: P (111), $P(\bar{1}11)$, $\infty P(110)$, $\infty \mathrm{P} \infty$ (010), $0P(001)$ und $\infty P \infty$ (100). Die Winkelmessungen stimmten im Allgemeinen mit denjenigen von Seiten Rammelsberg's und Schabus'[2]) überein.

H. Malbot[3]) bespricht die Darstellung von *Monoaminen der fetten* und *aromatischen Reihe* durch Zusammenbringen von *Allylhalogeniden* (1 Mol.) mit Ammoniak (1 Mol.) in wässeriger Lösung. — *Chloräthyl* und *Jodpropyl* liefern hierdurch unterhalb 100° eine aufschwimmende, freies *Triäthyl-* und *Tripropylamin* enthaltende Schicht von *Aethyl-* und *Propylaminen*; bei 150° entsteht viel *Tetraäthylammoniumchlorid* und *Tetrapropylammoniumjodid*. *Tripropylamin* verbindet sich schon in der Kälte, schneller in der Hitze mit Jodpropyl. Die Einwirkung der Base auf *Propylchlorid* erfolgt langsam bei 150°, sehr rasch bei 190° und liefert successive die Chlorhydrate des *Tri-* und *Dipropylamins* neben *Propylen*. — *Isobutyljodid* erzeugt mit wässerigem Ammoniak bei 160° lediglich *Triisobutylamin*. Letzteres reagirt bei 50° schwach, bei 150° energisch auf Isobutyljodid, indem successive die Jodhydrate von Tri- und *Diisobutylamin* neben *Butylen* entstehen. Mit *Isobutylchlorid* giebt das Triisobutylamin bei 80° langsam, bei 170° schnell salzsaures Diisobutylamin und Butylen. Das Diisobutylamin liefert mit Isobutyljodid schon in der Kälte das Jodhydrat des Diisobutylamins und freies Triisobutylamin. Die gleiche Reaction erfolgt bei höherer Temperatur mit Isobutylchlorid. — *Isoamyljodid* giebt mit wässerigem Ammoniak bei 150° hauptsächlich *Tetraïsoamylammoniumjodid*. *Triisoamylamin* liefert bei 150° mit Isoamyljodid rasch Triisoamylaminjodhydrat und *Isoamylen* sowie bei

[1]) JB. f. 1854, 480. — [2]) JB. f. 1855, 540; f. 1856, 526. — [3]) Compt. rend. 105, 574.

200° sehr rasch *jodwasserstoffsaures Diisoamylamin* neben Isoamy
Mit *Isoamylchlorid* giebt das Triisoamylamin bei 170 bis 210°
das Chlorhydrat des letzteren. Diisoamylamin liefert mit Isoa
jodid jodwasserstoffsaures Diisoamylamin, freies Triisoamyla
und *Tetraïsoamylammoniumjodid.* — *Caprylchlorid* giebt bei 170
1 Mol. wässerigem Ammoniak freies *Monocaprylamin* neben w
Dicaprylamin und *Caprylen*, mit 2 Mol. Ammoniak wenig M
und viel Dicaprylamin, ohne Bildung von Caprylen. Bei
entsteht mit 1 Mol. Ammoniak nur Monocaprylamin neben Ca
len. Letzteres bildet eine bei 120° siedende Flüssigkeit. —
zylchlorid und *m-Tolylchlorid* liefern mit 1 Mol. wässeri
Ammonlak fast ausschlieſslich *Tribenzyl-* und *Tri-m-tolyla*
während *Styrolylchlorid* vorwiegend *Distyrolylamin* giebt.
den diese Basen mit den entsprechenden Alkylchloriden behan
so entstehen die Chlorhydrate der ersteren. Neben jenen B
ergeben sich die entsprechenden ungesättigten Kohlenwassers
So resultirt Styrolen in groſser Menge neben den Styrolylam

J. A. Müller[1]) studirte den Einfluſs des Drucks und
Temperatur bei der Einwirkung von *Chlorkalium* auf rohes
lensaures Monomethylamin, nachdem Er mit Ortlieb[2]) früher
gleiche Reaction bei gewöhnlichem Drucke untersucht h
Während damals reine Kohlensäure zur Anwendung kam, wu
jetzt Kalkofengase verwendet. Zu diesen, mit Rücksicht au
industrielle Darstellung von *kohlensaurem Kalium* vorgenomm
Versuchen ging Derselbe von einem käuflichen Methylamin
welches auf 100 Thle. wasserfreie Amine enthielt: 1 Thl. Am
niak, 30 Thle. Monomethylamin, 50 Thle. Dimethylamin, 2
Trimethylamin und etwa 17 Thle. höhere Amine, unter wel
letzteren sich namhafte Mengen Amylamin befanden. Das a
wandte Chlorkalium (Staſsfurter Salz) enthielt 97,3 Proc. r
Chlorkalium. Als Reactiongefäſs diente ein festliegender,
eiserner, horizontaler Cylinder von 45 cm Länge und 3
Durchmesser, welcher oben und unten je eine während der

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 47, 379. — [2]) Daselbst [2] 37, 45; in den
1882 nicht übergegangen.

ı verschlieſsende Oeffnung zur Einfüllung der umzu-
Salzmasse resp. zur Ausladung der Umsetzungsproducte
uſserdem trug der Cylinder eine Rührvorrichtung, um
ere Vertheilung der Kohlensäure zu bewirken. Der
vurde zur Erhitzung resp. Abkühlung, je nach Erforder-
auſsen mit heiſsem Wasser begossen resp. mit Eis ab-
Die Kalkofengase preſst man durch eine Pumpe ein.
che, beziehentlich deren Details auf die Originalab-
verwiesen sei, ergaben, daſs, um Chlorkalium vollstän-
peltkohlensaures Kalium zu verwandeln, bei Anwendung
Mol. rohem, kohlensaurem Monomethylamin auf 2 Mol.
m und bei Anwendung 25procentiger Kohlensäure, die
g mit Kohlensäure entweder unter gewöhnlichem Drucke
bei 0°, oder bei gewöhnlicher Temperatur und unter
cke von etwa 3 Atmosphären vorgenommen werden kann.
uvillier und H. Malbot[1]) berichteten über die Bil-
Methylamine. Als Sie die früher von Duvillier und
) bei der Einwirkung von Ammoniak auf Methylnitrat
nen Versuchsbedingungen abänderten, gelangten Sie zu
anderen Resultaten als Jene[2]). Duvillier und Mal-
ten eine Mischung aus Methylnitrat und etwa $^1/_{10}$ Vol.
mit Ammoniakgas am Rückfluſskühler, destillirten das
rte Ammoniak und den Holzgeist ab, behandelten den
mit überschüssiger Kalilauge, destillirten und trennten
gangenen Basen nach dem früher von Duvillier und
) eingehaltenen Verfahren. Der Destillationsrückstand
Salpetersäure genau neutralisirt, die Hauptmenge des
ren Kaliums auskrystallisiren lassen, die letzte syrup-
terlauge mit heiſsem Alkohol behandelt, vom ausge-
Salpeter abfiltrirt und die Lösung zur Trockne ver-
us der Lösung des Rückstandes in absolutem Alkohol
te reichlich *salpetersaures Tetramethylammonium* aus.
. wiedergewonnenes Ammoniak resultirten 3 Thle. *Tetra-*

---

chim. phys. [6] 10, 284. — [2]) JB. f. 1880, 513. — [3]) JB. f.

methylammoniumoxyd, 2 Thle. *Monomethylamin* und sehr ge
Mengen *Di-* und *Trimethylamin*. — Carey-Lea[1]) hatte
achtet, dafs beim Stehenlassen einer Mischung aus gleichen
men wässerigen Ammoniaks und Methylnitrats die drei Me
amine entstehen. Dieselben haben nun bei gewöhnl
Temperatur *Methylnitrat* (1 Mol.) mit einer concentrirten, w
rigen Lösung von Ammoniak (1 Mol.) unter häufigem Umschü
stehen lassen. Erst nach sechs Wochen war alles Methyl
verschwunden. Auch hier liefs sich salpetersaures Tetrame
ammonium in reichlicher Menge gewinnen. Die Mengen der
zelnen Basen, welche erhalten wurden, betrugen, auf 10
wiedergewonnenes Ammoniak, 1 Thl. *Di-* und *Trimethylamin*
sammen), 6 Thle. Tetramethylammoniumoxyd und 13 Thle. M
methylamin. Das Resultat war genau das gleiche, als
Mischung in geschlossenem Gefäfse erhitzt wurde.

A. T. Mason[2]) veröffentlichte über *Condensationsderivat*
Aethylendiamins. Indem Er die Verbindung
$N{=}[-CH{=}CH-, -CH{=}CH-]{=}N$ als *Pyrazin*[3]) und deren
hydrür (*Diäthylendiamin*), $NH{=}[-CH_2-CH_2-, -CH_2-CH_2-]$
als *Piperazin* bezeichnet, nennt Er die von Ihm[4]) frühe
schriebene *Base* $C_6H_4-C{=}N-CH_2-CH_2-N{=}C-C_6H_4$
resp. $C_6H_4-C-N-CH_2-CH_2-N-C-C_6H_4$ aus *Aethylendiamin*
Phenanthrenchinon jetzt *Xenylendihydropyrazin* (*Xenylen* = *D*
nylen). Das *Chlorhydrat* dieses Körpers zersetzt sich scho
trockener Luft. Das *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{12}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$
scheint aus alkoholischer, stark salzsaurer Flüssigkeit in kl
feinen, hellgelben Nadeln. Es löst sich schwer in Salz
kaum in Alkohol, und wird durch Wasser zerlegt. Bei
wirkte Jodmethyl nicht auf die Base ein, ebensowenig bei

[1]) JB. f. 1862, 327. — [2]) Ber. 1887, 267. — [3]) Nach der Auffassun
Oekonomides, JB. f. 1886, 997, über die Natur der *Ketine* wären
Homologe des Pyrazins und zwar wäre das *einfache Ketin* ein *dimeth*
Pyrazin (*Lutazin*). — [4]) JB. f. 1886, 690.

rte Salzsäure. — Das Condensationsproduct von *Aethy-* und *Benzil*, welches nur vorläufig *Diphenyldihydro-* $(C_6H_5)_2C_4H_4N_2$, genannt wird, verhält sich hingegen ers. Zu seiner Darstellung werden Benzil und Aethy-hydrat (je 1 Mol.) in alkoholischer Lösung etwa eine nde lang am Rückflufskühler erhitzt. Die beim Erkalten cheidenden gelben Prismen schmelzen nach häufigem llisiren aus Alkohol bei 160 bis 161°. Sie lösen sich Wasser, schwer in kaltem, leichter in heifsem Alkohol, Aether und Benzol. Concentrirte Mineralsäuren nehmen er in der Kälte nicht auf, zerlegen ihn aber in der 'ort in die näheren Componenten. Aus einer Lösung anz in Aether oder Benzol fällt Salzsäuregas salzsaures liamin, während Benzil in Lösung bleibt. Auch die tionsproducte des Aethylendiamins mit *einwerthigen* oder *Ketonen* werden durch Mineralsäuren leicht ge-Hieraus leitet Derselbe ab, dafs wahrscheinlich das ıus Benzil die Formel $(C_6H_5)C{=}N{-}CH_2{-}CH_2{-}N{=}C(C_6H_5)$ (die beiden C-Atome verbunden).

Mit *Aldehyden* reagirt das salzsaure *Aethylendiamin* n Theil schon in der Kälte, unter Bildung von mei-krystallisirenden Producten. Durch ein halbstündiges des Diaminchlorhydrats (1 Mol.) mit *Benzaldehyd* (2 Mol.) resultirte *Dibenzylidenäthylendiamin*, $C_2H_4(N{=}CHC_6H_5)_2$, Isolirung Er, wie bei den nachstehend beschriebenen tionsproducten, das in der Kälte erstarrte Reactionspro-Aether löste, diese Lösung mit Chlorcalcium trocknete trockener Luft verdunsten liefs. Die sich ergebenden elblichen Tafeln schmolzen nach dem Umkrystallisiren er bei 53 bis 54° und waren jetzt farblos. Der Körper asser nicht, in Alkohol und Benzol leicht löslich. Er ich rasch beim Kochen mit Wasser und regenerirt mit en Mineralsäuren sofort Benzaldehyd nebst Aethylendi-Das in analoger Weise aus dem Chlorhydrate des Di-*Cumenol* gewonnene *Diisopropylbenzylidenäthylendiamin*, $CH{-}C_6H_4{-}C_3H_7)_2$, bildet lange, gelbliche Nadeln vom

Schmelzpunkt 63 bis 64°. Es löst sich leicht auch in Alkol Benzol, Chloroform und Petroleumäther. Durch Kochen Wasser oder durch Säuren wird es in die Ausgangsmaterial gespalten. — *Zimmtaldehyd* und *salzsaures Aethylendiamin* r giren schon in der Kälte auf einander. Das entstehende *Di nylallylidenäthylendiamin*, $C_2H_4(N{=}CH{-}CH{=}CHC_6H_5)_2$, ersche aus Aether in grofsen, farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt bis 110°. Es löst sich mäfsig leicht in Aether, reichlich in We geist und Benzol. Säuren zerlegen es leicht in die näheren standtheile. — *Salicylaldehyd* und *salzsaures Aethylendia* liefern durch kurzes Kochen in alkoholischer Lösung das *o-oxybenzylidenäthylendiamin*, $C_2H_4[N{=}CH{-}C_6H_4(OH)]_2$, welc sich beim Erkalten ausscheidet und nach wiederholtem Umk stallisiren aus Alkohol grofse, gelbe Tafeln vom Schmelzpu 125 bis 126° bildet. Die Verbindung löst sich schwer in kal Alkohol und Aether, leicht dagegen in den heifsen Flüssigkei und in kaltem Benzol. Kalte Mineralsäuren sind ohne Wirku während beim Erwärmen Salicylaldehyd auftritt. — *Methyls cylaldehyd* und *salzsaures Aethylendiamin* liefern bei 120° das *o-methoxybenzylidenäthylendiamin*, $C_2H_4(N{=}CH{-}C_6H_4{-}OCH$ welches aus absolutem Alkohol in schönen, farblosen, bei etwa 1 schmelzenden Rhomboëdern krystallisirt. Es löst sich zieml schwer in Aether, leicht in Alkohol und Benzol; Säuren zerset es leicht. — *Anisaldehyd* und *Aethylendiamin* ergeben in gleic Weise das *Di-p-methoxybenzylidenäthylendiamin*, $C_2H_4(N{=}$ $-C_6H_4{-}OCH_3)_2$. Letzteres wurde aus einem Gemische von B zol und wenig Ligroïn in grofsen, gelblichen, bei 110 bis 1 schmelzenden Tafeln erhalten. Es ist leicht in Alkohol, Aet und warmem, schwer in kaltem Benzol löslich. Säuren zerle es rasch in Anisaldehyd und Aethylendiamin. — 2 Mol. *Phe methylketon* (*Acetophenon*) und 1 Mol. des salzsauren Diam ergeben bei kurzem Erhitzen auf 120° das *Dimethylbenzylidenä lendiamin*, $C_2H_4[N{=}C(CH_3, C_6H_5)]_2$, welches aus trockener, ät rischer Lösung in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 103 105° krystallisirt, sich leicht in Alkohol und Benzol, schwe Aether löst. Säuren bewirken sofort Zersetzung. — Aus *A*

und *Aethylendiaminchlorhydrat* erhielt Gnehm den
i-β-amido-α-crotonsäure-Aethyläther, C_2H_4=[-NH-C(CH_3)
C_2H_5]$_2$, durch Lösen des Diaminchlorhydrats in wenig
nd Schütteln mit der berechneten Menge Acetessigäther.
Körper scheidet sich dabei rasch in krystallinischer
. Mason hat denselben ebenfalls nach dieser Methode
t, oder vortheilhafter durch Vermischen des salzsauren
mit einer Lösung von Acetessigäther in 1 Vol. Wein-
ie aus warmem Weingeist umkrystallisirte Substanz
eifse, bei 126 bis 127° schmelzende Prismen. Sie löst
in Wasser, schwer in Ligroïn, ziemlich schwer in kal-
nol, Aether und Benzol, leicht in den warmen Flüssig-
Verdünnte, kalte Salzsäure löst den Aether einfach auf,
ihn die concentrirte Säure zersetzt. Um die freie
i-β-amido-α-crotonsäure, C_2H_4=[-NH-C(CH_3)=CH-CO_2H]$_2$,
nen, erhitzt man Aethylendiamin eine Stunde lang mit
cetessigäther auf 140°, wäscht das Product mit etwas
nd krystallisirt es mehrmals aus warmem Alkohol um.
ren weifse, seideglänzende Schuppen vom Schmelzpunkt
68°, die sich leicht in Wasser und warmem Weingeist,
Aether und Benzol lösen. Die wässerige Lösung wird
enchlorid schön und intensiv violett gefärbt. Sie rea-
auf Lackmuspapier. Bei der Destillation des obigen
rs der Säure entstand, neben viel Essigäther, ein dickes,
el, welches durch Ausziehen mit Salzsäure, Versetzen mit
d Extraction mit Aether u. s. w. eine leichte, gelbliche,
s 240° siedende, pyrrolartig riechende, basische Flüssig-
b. Diese färbte einen mit Salzsäure befeuchteten
an schön roth.

iemilowicz's [1]) Abhandlung über *cholinartige Verbin-*
jetzt auch in der unten stehenden Quelle [2]) erschienen.
chmidt und J. Weifs [3]) versuchten aus dem Chlor-
les *Cholins* durch Abspaltung von Wasser *Neurin*

. 1886, 690. — [2]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 93, 1041. — [3]) Chem.
, 1345 (Ausz.).

(*Vinyltrimethylammoniumhydroxyd*) darzustellen. Salzsäure wirkte diese Umsetzung bei dem Platinsalze nicht, wie sc Brieger[1]) gefunden hatte, und entgegen den Angaben Gram[2]). Dagegen entstand bei der Einwirkung von fau Blut oder von Heu-Infusen auf salzsaures Cholin eine Base, in ihrer Wirkung und in ihren Eigenschaften dem Neurin e sprach. *Milchsaures Cholin* gab mit Heu-Infusum schon n zwölf Stunden starken Trimethylamingeruch. Freies Cholin ferte in wässeriger Lösung leicht Neurin. Durch die Ueberfü barkeit des Cholins in Neurin durch Mikroorganismen kann v leicht die toxische Wirkung erklärt werden, welche lecithin- r cholinhaltige *Futtermittel* unter gewissen Bedingungen plötz äufsern können. — Nach H. Meyer wirkt *Allyltrimethylammoni hydrat* physiologisch wesentlich anders als Neurin. *α*- und *β-Ho betaïn* sind nicht giftig. — *Trimethylamin* liefert mit *Trimethy bromid* die *Verbindungen* $(C_3H_5Br)(CH_3)_3NBr$ und $(CH_3)_6(C_3$ N_2Br_2. — Um *Mono-*, *Di-* und *Trimethylamin* von einander tren kann die Fällbarkeit des Chlorhydrats des letzteren aus wässeri salzsaurer Lösung durch Jodjodkalium (als $N(CH_3)_3 . HJ . J_4$) die

H. Malbot[3]) erhielt *Mono-*, *Di-* und *Triisobutylamin* in gu Ausbeuten durch Erhitzen von Isobutylchlorid (1 Mol.) mit ei Lösung von Ammoniak (1 Mol.) in Isobutylalkohol oder in Was Beim Arbeiten in wässeriger Lösung kamen auf 1 Thl. Monoï butylamin 4 Thle. Di- und 5 Thle. Triisobutylamin. Die Ba ergaben sich direct in freiem Zustande. Da die Ausbeuten waren, so können die Basen nach dieser Methode dargest werden.

Derselbe[4]) berichtete näher[5]) über die Trennung *Mono-* und *Diisobutylamin* von einander mit Hülfe von O säureäther. Das durch fractionirte Destillation grob gereini Monoïsobutylamin (Siedepunkt bis 110°) wird in Wasser gel die Lösung titrirt und ihr eine dem Basengehalte (2 Mol.) e sprechende Menge Oxaläther (1 Mol.) hinzugesetzt. Es schei

[1]) Dieser JB. Thierchemie: Cholin als Ptomaïnbildner). — [2]) JB. f. 1 1867. — [3]) Compt. rend. 104, 63. — [4]) Daselbst, S. 228. — [5]) Vgl. R mer, JB. f. 1870, 487.

Diisobutyloxamid, $(-CO-NHC_4H_9)_2$, aus, welches in Wasser kaum, in siedendem Alkohol leicht löslich ist, em in glänzenden, fettig anzufühlenden Nadeln vom ıkt 167° krystallisirt und unzersetzt sublimirbar ist. — Diisobutylamin aus der von 110 bis 130° siedenden es Isobutylamingemisches zu erhalten, wird jene nach nen in wasserfreien Oxaläther eingetragen, welcher die nd die secundäre Base in Mono- und Diisobutyl-reäther überführt. Letztere werden nach dem Ab-der tertiären Base bei gemäſsigter Temperatur mit verseift und das entstandene mono- und diisobutyl-e Calcium durch Krystallisation von einander ge- *Monoïsobutyloxaminsäure-Aethyläther*, $(C_2H_5)CO-CO$ entsteht neben Alkohol, wenn man Monoïsobutylamin it Oxaläther (1 Mol.) mehrere Stunden am Rückfluſs-itzt. — Wird nunmehr alles bis 160° Uebergehende der Rückstand mit Kalkmilch in mäſsiger Hitze ver-das Filtrat verdampft, so krystallisirt *monoïsobutyl-es Calcium*, $Ca(-CO_2-CO-NHC_4H_9)_2$, aus, welches aus ol in feinen Nadeln erscheint. — *Diisobutyloxamin-cium*, $Ca[-CO_2-CO-N(C_4H_9)_2]_2$, resultirte in analoger Diisobutylamin. Es erscheint aus Wasser in Stäb-lkohol in langen, seideglänzenden Nadeln. Dieses Salz löslich als das vorige, wodurch sich beide von einander ssen.

›lbe[1]) berichtete über das *salzsaure Diisobutylamin* *'hloroplatinate* von *Di-* und *Triisobutylamin*. — Das iisobutylamin, $(C_4H_9)_2HN.HCl$, krystallisirt in fett-Blättern. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser und hwer in Isobutylalkohol, sehr schwer in Aether. Ober-sublimirt es ziemlich rasch. Das Chloroplatinat, [.HCl]$_2$.PtCl$_4$, des Diisobutylamins scheidet sich aus er, wässeriger Flüssigkeit in dunkelrothen Prismen Chloroplatinat des Triisobutylamins, $[(C_4H_9)_3N.HCl]_2$

. rend. 104, 366.

. $PtCl_4$, fällt in kleinen, orangegelben Prismen aus. Das Tri
butylamin siedete bei 186 bis 188°, während Reimer[1]) 177
180° und Sachtleben[2]) 184 bis 186° angegeben hatte. Es
sich nur schwer in concentrirter Salzsäure.

Derselbe[3]) hat durch 12- bis 24stündige Einwirkung
normalem Propylchlorid und Isoamylchlorid (aus Gährungsar
alkohol) auf je 1 Mol. Ammoniak in wässeriger Lösung bei
bis 165° in geschlossenem Rohre, Abheben der oberen Schi
Waschen derselben mit Wasser, Trocknen über Aetzkali
Destilliren Gemische der *secundären* und *tertiären* (vorwieg
letztere) Amine erhalten, während in der unteren, wässeri
Schicht die *primären Amine* enthalten waren. An *Monopro
amin* ergab sich $^1/_5$ der Totalausbeute von Aminen, an *Mono
amylamin* dagegen nur eine sehr geringe Menge. Sowohl
primären als die secundären und tertiären Basen wurden di
in freiem Zustande und in guter Ausbeute erhalten. Sie la
sich sämmtlich in der Kälte durch Ammoniak aus ihren Sa
verdrängen.

J. Tafel[4]) erhielt *Furfurylamin*, $O=[-CH=CH-CH$
$-CH_2NH_2]$[5]), durch Reduction des *Phenylfurfurazids*[6]) in a
holischer Lösung mit Natriumamalgam und Essigsäure, w
Furfurylamin und Anilin auftraten, sowie ferner viel Harz
Ammoniak. Das Azid (45 g) wurde in Alkohol (600 g) gelöst
in die Lösung unter Abkühlen auf 0 bis 3° Natriumamal
(1350 g von 2,5 Proc.) in kleinen Portionen eingetragen, indem
dieselbe durch Zusatz von Eisessig dauernd sauer erhielt. Soc
wurde mit Alkali übersättigt, der Alkohol verjagt und nun
Wasserdampf destillirt. Beide Destillate säuert man schw
mit Salzsäure an, dampft stark ein, filtrirt von einem ro
Harze ab, macht mit Natronlauge schwach alkalisch, schü
das Anilin mit Aether aus, säuert die rückständige Lösung
Salzsäure an, dampft sie bis zur beginnenden Krystallisa
ein und destillirt nach Zusatz von viel festem Alkali ab. D

[1]) JB. f. 1870, 487. — [2]) JB. f. 1878, 441. — [3]) Compt. rend. **104**,
— [4]) Ber. 1887, 398. — [5]) Ciamician u. Dennstedt, JB. f. 1881, 42
[6]) C. Fischer, JB. f. 1877, 498.

erst Ammoniak und dann das Furfurylamin als farbloses
Proc. der Theorie) über. Dieses siedete nach dem Trocknen
etzkali und Baryt bei 145° (754 mm Druck, Queck-
den ganz im Dampf). Unter 84 mm Druck siedete die
i 80°. Derselbe bestätigte die von Ciamician und Denn-
über das Furfurylamin gemachten Angaben, mit Aus-
derjenigen über die Empfindlichkeit der Base gegen
irte Salzsäure. Beim Verdampfen der mit Salzsäure an-
en, wässerigen Lösung der Base auf dem Wasserbade und
n im Vacuum über Aetzkali resultirt ein in Wasser und
leicht lösliches *Chlorhydrat*, $C_5H_7NO.HCl$. Dieses löste
gefärbt in rauchender Salzsäure und erst nach längerem
über freier Flamme trat eine schwache Gelbfärbung ein.
alkoholischen Lösung der Base fällt nicht überschüssige,
sche Schwefelsäure das *Sulfat* als weiſse Krystallmasse
iese erscheint aus viel heiſsem Alkohol in feinen, flachen
en, die von alkoholischer Schwefelsäure leicht aufge-
werden. Aus alkoholischer Lösung der Base fällt über-
e, alkoholische Oxalsäure das saure *Oxalat*, C_5H_7NO
. $^1/_2 H_2O$. Dasselbe löst sich leicht in Wasser, schwer in
Alkohol und erscheint aus letzterem in glänzenden,
n Blättern. Das *Pikrat* resultirt aus ätherischer Flüssig-
kleinen, goldgelben Prismen, die sich oberhalb 150° zer-
ohne vorher zu schmelzen. An der Luft absorbirt die
ohlensäure und liefert eine trockene Krystallmasse, die
schmilzt und sich in etwas höherer Temperatur zersetzt.
Ehrenberg[2]) veröffentlichte über *substituirte Methylen-*
— Das *Tetramethylmethylendiamin*, $CH_2[N(CH_3)_2]_2$, lieſs sich
von Kolotow[3]) für die Darstellung des Tetraäthylmethy-
ns angegebenen Methode durch Erhitzen von Trimethylen-
g) mit Dimethylamin (9 g) für sich oder in wässeriger,
scher oder methylalkoholischer Lösung auf 100° oder auf
Temperatur nicht darstellen. — Das nach Kolotow's[3])
bereitete *Tetraäthylmethylendiamin* riecht stark pfeffer-

. f. 1881, 429. — [2]) J. pr. Chem. [2] 36, 117. — [3]) JB. f. 1885, 778.

artig und spermaähnlich; seine sämmtlichen *Salze* sind sehr un
ständig. Völlig trockenes Salzsäuregas fällte zwar aus ei
Lösung der Base in entwässertem Ligroïn ein weifses, pulv
förmiges *Chlorhydrat*, indessen liefs sich dieses nicht in reinem Z
stande gewinnen, da es sich schon beim Abfiltriren unter Bildu
von Diäthylamin und Trioxymethylen zersetzte. Eine ähnli
Zersetzung bewirken Oxalsäure und Platinchlorid. In Gegenw
von Spuren von Wasser liefert das Tetraäthylmethylendiamin
längerem Kochen mit Jodäthyl Tetraäthylammoniumjodid. We
trockenes Tetraäthylmethylendiamin mit *Schwefelkohlenstoff* v
setzt und der Ueberschufs an letzterem durch Erhitzen verj
wird, so resultirt ein gelbliches, flüssiges *Additionsprod*
$CH_2(C_2H_5)_4N_2.CS_2$, welches unter Zersetzung bei 130 bis 1
siedet. Wenn die Reagentien nicht ganz wasserfrei sind,
entsteht dagegen *diäthyldithiocarbaminsaures Diäthylamin* v
Schmelzpunkt 78° und Siedepunkt 170°, welches mit Jod das
Alkohol krystallisirbare, bei 70° schmelzende *Tetraäthylthiour*
disulfid, $[CSN(C_2H_5)_2]_2S_2$, giebt. — *Tetrapropylmethylendiam*
$CH_2{=}[-N(C_3H_7)_2]_2$, wurde durch Erhitzen von Trimethylenox
(3 g) mit Dipropylamin (60 g) erhalten, wobei es von 200 bis 2
überging. Die bei der fractionirten Destillation von 215 bis 2
aufgefangene Base siedet nicht ganz unzersetzt, ist schwer
Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich u
erstarrt nicht in einer Mischung aus Eis und Kochsalz. I
Chloroplatinat fiel in öligen Tropfen aus, welche sehr schwer
Wasser, leichter in Alkohol löslich waren. Aehnlich verhiel
sich das *Chloraurat* und das *Pikrat*. Die salzsaure Lösung
Base zersetzt sich beim Verdunsten im Exsiccator oder auf d
Wasserbade unter Rückbildung von Trimethylenoxyd und
propylamin. Ein unlösliches *Quecksilberchloriddoppelsalz* wu
nicht erhalten. Mit Schwefelkohlenstoff entstand ein öliges Ad
tionsproduct. — *Tetraïsobutylmethylendiamin*, $CH_2{=}[-N(C_4H_9)$
liefs sich durch Erhitzen von Trimethylenoxyd (6 g) mit Diisobut
amin (52 g) und Destillation darstellen. Die Base siedet un
partieller Zersetzung bei 245 bis 255°. Das *Chloroplati*
$C_{17}H_{38}N_2.2HCl.PtCl_4$, ist ein hellgelber, krystallinischer Nied

cher bei 196 bis 198° (uncorr.) unter Zersetzung schmilzt; *urat* gleichfalls ein gelber, krystallinischer, bei 185 nter Zersetzung schmelzender Niederschlag. Das *Queck-ldoppelsalz* ist leicht löslich. Die trockene Base giebt rfreiem *Schwefelkohlenstoff* ein bei längerem Stehen ch erstarrendes *Additionsproduct*, $CH_2=[-N(C_4H_9)_2]_2$ Schmelzpunkt 54° (uncorr.). — *Dipiperidylmethan*, $C_5H_{10}]_2$, wurde durch Erhitzen von Trimethylenoxyd Piperidin (34 g) und Destilliren gewonnen. Die reine g siedet bei 230° unzersetzt und zeigt scharfen, pfeffer-ie spermaähnlichen Geruch. Wässerige Säuren zerlegen sofort wieder in Trimethylenoxyd und Piperidin; die ösung derselben in Salzsäure lieferte beim Verdunsten chlorid nur Piperidinchloroplatinat. Ein *Chlorhydrat* nter Zusammensetzung konnte aus dieser Base nicht erden. Eine Mischung der trockenen Base mit wasser-wefelkohlenstoff bildet durch Verdunsten das feste, in nd Aether lösliche *Additionsproduct*, $CH_2=[-NC_5H_{10}]_2$ Schmelzpunkt 58° (uncorr.), aus welchem in alko-Lösung mit Jod das *Piperidylthiouramdisulfid*, $S_2=[-CS$, in kleinen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und lichen Krystallen vom Schmelzpunkt 130° (uncorr.) ge-rd. Letztere Verbindung resultirte auch, neben jod-saurem Piperidin, aus piperidyldithiocarbaminsaurem mit Jod in alkoholischer Lösung. In Gegenwart von fert das Dipiperidylmethan mit Schwefelkohlenstoff *pipe-carbaminsaures Piperidin.* — *Dipiperidylphenylmethan ylbensiliden*), $C_6H_5-CH=[-NC_5H_{10}]_2$, erhielt C. Klotz mischen von Piperidin mit Benzaldehyd. Dasselbe kry-us Alkohol in grofsen, bei 78 bis 79° (uncorr.) schmel-hr leicht in Benzol, Toluol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, d Chloroform löslichen Nadeln. Es kann selbst im icht unzersetzt destillirt werden.

dach[1]) hat aus *Brenzweinsäurenitril* das *β-Methyl-*

1887, 1654.

tetramethylendiamin und aus diesem das *β-Methylpyrrolidin*
gestellt. Jenes Nitril (6 g) wurde mit absolutem Alkohol auf
Wasserbade erhitzt und rasch mit Natrium (30 g) versetzt.
Beendigung der Reaction fügt man Wasser hinzu, destillir
Alkohol ab, treibt das gebildete *β-Methyltetramethylendi*
$(CH_3)CH=[-CH_2-NH_2, -CH_2-CH_2-NH_2]$, mit überhitztem W
dampf über, neutralisirt das Destillat mit Salzsäure und d
es ein. Das sich so ergebende, sehr dunkel gefärbte und äu
zerfliefsliche Chlorhydrat wurde mit concentrirter Natron
zersetzt, die Base durch festes Aetzkali abgeschieden, über so
getrocknet und fractionirt destillirt. Die Hauptmenge siede
172 bis 173° und erwies sich als die reine Base. Diese
eine an der Luft stark rauchende, farblose, begierig Wasse
Kohlensäure anziehende Flüssigkeit, deren spec. Gewicht 0
bei 20° beträgt, bezogen auf Wasser von 4°. Das *Chlorh*
und das *Sulfat* krystallisiren schwer in concentrisch angeord
Massen. Das *Chloroplatinat*, $C_5H_{14}N_2 . 2HCl . PtCl_4$, scheidet
aus ziemlich concentrirter, wässeriger Lösung in feinen Blät
ab, welche ziemlich schwer in kaltem, ziemlich leicht in he
Wasser und nicht in Aether-Alkohol löslich sind. Bei etwa
schwärzt sich das Salz. Das *Chloraurat*, $C_5H_{14}N_2 . 2HCl . 2$
$. 2H_2O$, erscheint aus heifsem Wasser in schönen, flachen,
rhombischen Prismen. Es schmilzt bei etwa 115°, nach
Trocknen aber erst bei 191°. Die kleinen, scharfkantigen,
spitzten Prismen des *Quecksilberchloriddoppelsalzes*, $C_{15}H_{14}N_2 .$
$. 5HgCl_2$, sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das *P*
$C_5H_{14}N_2 . 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, wird beim Vermischen der wässe
Lösungen des Chlorhydrats und von Natriumpikrat in hüb
Nadeln abgeschieden. Es kann aus Alkohol umkrystallisirt
den und beginnt bei 150 bis 160° sich zu zersetzen.
Lösung des Chlorhydrats wird durch Kaliumwismuthjodid
gefällt. Jodkalium (Jodjodkalium? *B.*) scheidet ein öliges
jodid ab, das allmählich krystallinisch wird. — Bei ras
Destilliren kleiner Mengen des möglichst trockenen *Chlorhy*
zerfällt dasselbe ziemlich glatt in Chlorammonium und
saures β-Methylpyrrolidin. Zur Isolirung dieses *β-Methylp*

$C_5H_{11}N$, wird in Wasser gelöst, mit concentrirter Natron-
setzt, durch festes Aetzkali die Base abgeschieden und
Zur Trennung der Base von Ammoniak wurde erstere
trosoverbindung übergeführt und diese mit Aether aus-
Dieses *Nitrosoamin* siedet bei 223 bis 224° und zersetzt
t in hoher Temperatur. Zur Abscheidung der Base
s Nitrosoderivat mit trockenem Salzsäuregas zerlegt,
hende Lösung mit Alkali gefällt, die Base abdestillirt,
kali getrocknet und fractionirt destillirt. Das reine
yrrolidin siedet bei 103 bis 105°, raucht sehr stark an
und riecht ähnlich wie das mit ihm isomere Piperidin.
ische Gewicht beträgt 0,8654 bei 0°, bezogen auf Wasser
Das *Chlorhydrat* ist sehr zerfliefslich. Das *Chloropla-*
$H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$, bildet schöne, lange Prismen und
ich bei 194°. Das in Wasser leicht lösliche *Chloraurat*,
HCl.AuCl$_3$, erscheint aus heifser, concentrirter Lösung
kopischen, vierseitigen Tafeln vom Schmelzpunkt 170°.
Wasser leicht lösliche *Pikrat*, $C_5H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$,
rt beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung
lkohol nimmt es sehr leicht auf. Der Schmelzpunkt
105°. Das *Quecksilberchloriddoppelsalz* löst sich leicht
. Es wurde nur als Oel erhalten. Aus der verdünn-
rigen Lösung des Chlorhydrats fällt Kaliumwismuthjodid
enlassen glänzende, rothe Krystalle des *Wismuthjodid-*
es, $3C_5H_{11}N.HJ.2BiJ_3$, welche durch Alkohol und
rsetzt werden. Das β-Methylpyrrolidin ist nicht iden-
dem von Brieger[2]) in Culturen des *Tetanusbacillus* auf-
n Ptomaïn, $C_5H_{11}N$ (*Tetanotoxin*). Beide Basen geben
phorwolframsäure eine im Ueberschusse des Reagens
weifse Fällung. Phosphormolybdänsäure fällt gelbe
Pikrinsäure monokline Tafeln.

oldschmidt und W. Schulthefs[3]) sind durch Reduc-
Acetothiënoxims, $C_4H_3S{-}C(NOH)CH_3$[4]), zum *Thiënäthyl-*

diesen JB. S. 817. — [2]) JB. f. 1886, 1756; dieser JB: Thierchemie. —
, 1700. — [4]) Vgl. A. Peter, JB. f. 1884, 1053 (*Thiënylmethyl-*

amin, C_4H_3–S–CH(NH_2)CH_3, gelangt. Zweckmäfsig übergi
man das Oxim (11 g) mit Alkohol (20 ccm) und trägt nach
nach 2,5 procentiges Natriumamalgam (260 g) sowie Eisessig (2
ein, indem man die Temperatur nicht über 0° kommen läfst
bei höherer Temperatur sich die Masse unter Entwickelung
Schwefelwasserstoff und Verharzung dunkel färbt. Nach Bee
gung der Reaction wird in Wasser gegossen, alkalisch gema
mit Dampf destillirt, das Destillat mit Aether erschöpft, di
Auszug getrocknet, verdunstet und das rückständige Oel fractio
destillirt. Das so gewonnene Thiënäthylamin siedete bei 185
187° (uncorr.) und stellte eine farblose, an der Luft Koh
säure anziehende und dabei zu einer wachsartigen Masse
starrende, basisch riechende Flüssigkeit vor. Die Base löst sic
Wasser und wird daraus durch Alkalien wieder abgeschieden. I
Eindampfen der Base mit Salzsäure tritt Zersetzung ein. Du
langsames Verdunstenlassen der essigsauren Lösung result
das in Wasser sehr leicht lösliche *Acetat*, $C_6H_9SN . C_2H_4O_2$, in f
losen, langen Nadeln. Beim Eintragen der berechneten Me
Benzoylchlorid in die ätherische Lösung der Base fällt das *Ch
hydrat* als Oel aus. Das Filtrat liefert bei langsamem Verd
sten die *Benzoylverbindung* in weifsen, glänzenden, zu Büsch
vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 95°, welche die In
pheninreaction mit rothvioletter Nüance geben.

A. Ladenburg[1]) besprach weiter[2]) die Identität
Cadaverins mit *Pentamethylendiamin*. Bocklisch[3]) hatte
das *Quecksilberchloriddoppelsalz* des Cadaverins die For
$C_5H_{14}N_2 . 2 HCl . 4 HgCl_2$ gefunden, während Ladenburg
das Quecksilberchloriddoppelsalz des Pentamethylendiamins
Formel $C_5H_{14}N_2 . 2 HCl . 3 HgCl_2$, angegeben hatte. Nach Lad
burg liegt der Grund für diese Unterschiede darin, dafs Er
der Darstellung des Doppelsalzes auf 1 Mol. salzsaures Pen
methylendiamin nur 4 Mol. Quecksilberchlorid angewandt ha

---

[1]) Ber. 1887, 2216. — [2]) JB. f. 1886, 703. — [3]) JB. f. 1885, 1732; di
JB.: Alkaloïde. (Ber. 1887, 1441: über Ptomaïne aus Reinculturen
„Vibrio Proteus").

n einen gröfseren Ueberschufs an letzterem zu, so resul-
von Bocklisch beschriebene Salz. Letzteres schmilzt
nd nicht bei 108°, wie Bocklisch angab. Nach Vorstehen-
Cadaverin und Pentamethylendiamin völlig identisch.
Bono[1]) erhielt durch Einwirkung von Jodmethyl auf
vorwiegend *Trimethylallylammoniumjodid*, $C_3H_5N(CH_3)_3J$,
asserstoffsaures Allylamin, gemäfs der Gleichung: $3\,CH_3J$
$NH_2 = C_3H_5N(CH_3)_3J + 2(C_3H_5NH_2.HJ)$. Bei der
on des *Trimethylallylammoniumjodids* (10 g) mit Aetz-
) entstanden *Trimethylamin* und ein bei 130 bis 135°
Aldehyd, $C_6H_{10}O$ (*Methyläthylacroleïn*? [2]), sowie ferner
Menge ein leichter flüchtiges Product, welches ein noch
uchendes *Bromid* lieferte.
Japp und E. Cleminshaw[3]) machten Mittheilungen
cosin, $C_6H_6N_4$ [4]). — *Glyoxal*, welches nach der Methode
orcrand[5]) durch Oxydation von Paraldehyd (50 g) mit
äure dargestellt worden war, wurde in Gemeinschaft mit
il in Alkohol gelöst und bei 40° mit Ammoniakgas bis
gung behandelt, der nach 12 Stunden abfiltrirte krystalli-
ederschlag mit verdünnter Salzsäure erwärmt und so-
siedendem Alkohol gelöst, aus welchem beim Erkalten
ylglycosin, $C_{30}H_{22}N_4$, in dünnen, verfilzten, weifsen Na-
tallisirte. Der Körper löst sich ziemlich leicht in heifsem,
n kaltem Alkohol, leicht in Eisessig. Die Lösungen
en stark blau. Die aus alkoholischer Lösung abgeschie-
ystalle enthalten 1 Mol. Krystallalkohol. Kalte, concen-
hwefelsäure löst die Verbindung mit schöner grüner
nz auf. Die Substanz schmilzt oberhalb 300° und wird
e roth. Das *Chlorhydrat* bildet gelbe, stark licht-
e Nadeln. — Als Glycosin mit überschüssigem Benzyl-
ekocht, die klare Lösung sodann mit stark verdünnter
erhitzt und mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag
em Alkohol umkrystallisirt wurde, ergab sich *Dibenzyl-*

(Ausz.) 1887, 137. — [2]) Vgl. Lieben und Zeisel (Siedep. 137°),
, 958. — [3]) Chem. Soc. J. 51, 552. — [4]) JB. f. 1858, 397; f. 1877,
4, 1030. — [5]) JB. f. 1884, 1029.

glycosin, $C_6H_4N_2(NC_7H_7)_2$, in farblosen, bei 145° schmelzen
sehr leicht in heifsem Alkohol, leicht in Benzol, schwer in
groïn löslichen Tafeln. — *Glycosin* hat wirklich [1]) die empiri
Formel $C_6H_6N_4$. Aufser dem von Debus [1]) beschriebenen Ch
platinate, $C_6H_6N_4 . 2HCl . PtCl_4$, des *Dichlorhydrats* wurde
das *Chloroplatinat*, $(C_6H_6N_4)_2 . 2HCl . PtCl_4$, des *Monochlorhy*
und dasjenige, $C_6H_6N_4 . 4HCl . 2PtCl_4$, des *Tetrachlorhydrat*
halten. Das zweite Salz resultirte auf Zusatz einer sehr
dünnten Lösung von Platinchlorid zu einer überschüssigen Lö
von salzsaurem Glycosin in haarfeinen, „*pale buff coloured*" [2]) Na
Das Chlorplatinat des Tetrachlorhydrats wird, nach Zusatz
überschüssigem Platinchlorid zu einer Lösung von salzsaurem
cosin und Erwärmen bis zur Wiederauflösung des anfangs
standenen Niederschlages, beim Erkalten in dunkelgelben Kryst
gewonnen. — Die Constitution des Glycosins läfst sich durch
Formel [–C≡(–NH–CH=CH–N=)]₂ ausdrücken.

M. Karcz [3]) hat *Glyoxal-Oenanthylin* [4]), $C_9H_{16}N_2$, in gröfs
Menge durch Einwirkung von *Ammoniak* auf ein Gemenge
Glyoxal und *Oenanthylaldehyd* dargestellt, indem Er die
Wasser abgekühlte Mischung der letzteren beiden Körper
Ammoniakgas sättigte, dann mit Baryumhydrat kochte, bis
Ammoniak entwichen war, das Product mit Alkohol auszog
den syrupösen Verdampfrückstand des letzteren wiederholt
Wasserstoffstrome fractionirt destillirte. Das erhaltene Pro
$C_9H_{16}N_2$, vom Siedepunkt 294 bis 296° (732 mm Barometerst
entsteht bei dieser Methode nach der Gleichung: C_2H
$+ C_7H_{14}O + 2NH_3 = C_9H_{16}N_2 + 3H_2O$. Das Glyoxal-Oe
thylin ist ein fester, weifser, mikrokrystallinischer, bei 50 bis
schmelzender Körper. Da Radziszewski [4]) 84° angab, so exi
der Körper jedenfalls in zwei allotropen Modificationen. D
Verbindung ist leicht löslich in Methylalkohol, Aethylalk
Benzol und Aether, unlöslich in kaltem und heifsem Wasser.
besten wird sie aus Ligroïn umkrystallisirt. Die Base ist

---

[1]) Vgl. Debus, JB. f. 1858, 398 ($C_{12}H_6N_4 . 2HCl . 2PtCl_2$). — [2]) I
chamoisfarben? — [3]) Monatsh. Chem. 8, 218. — [4]) JB. f. 1883, 646 (
oxalisoönanthylin).

innten Säuren unter Bildung der Salze löslich. Diese
st hygroskopisch, und nur das Oxalat und die Platin-
können in analysirbarem Zustande gewonnen werden.
ure Salz, $C_9H_{16}N_2.HCl$, erscheint in dünnen, langen,
Nadeln, das *Bromhydrat*, $C_9H_{16}N_2.HBr$, ebenso. Das
itrat, *Sulfat*, *Nitrat* und *Acetat* liefsen sich nicht iso-
Oxalat, $(C_9H_{16}N_2)_2.C_2H_2O_4$, bildet schneeweifse, bei
elzende Krystallaggregate. Das *Platindoppelsalz* des
ts, $(C_9H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$, stellt pomeranzengelbe, in
sser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystallgrup-
Das *Platindoppelsalz* des *Bromhydrats*, $(C_9H_{16}N_2.HBr)_2$
ein purpurrothes, mikrokrystallinisches Pulver, welches
icht von kaltem und warmem Wasser, viel leichter von
d Aether aufgenommen wird. — Derselbe hat ferner,
xal-Oenanthylin ausgehend, *Oxalinbasen* dargestellt.
-Oenanthylin, $C_9H_{15}(CH_3)N_2$, entsteht, wenn man eine
n *Glyoxal-Oenanthylin* in Methylalkohol mit der be-
Menge Jodmethyl mehrere Stunden am Rückflufskühler
dann den Methylalkohol verjagt, den Rückstand mit
er Kalilauge zerlegt, das abgeschiedene Oel mit Chlor-
ocknet und fractionirt destillirt. Die reine Base bildet
es, ähnlich wie frisch gekochte Krebse riechendes, bei
63° (752 mm Barometerstand) siedendes Oel, welches
das specif. Gewicht 0,9282 zeigt. Dieselbe ist unlös-
sser, dagegen löslich in Methylalkohol, Aethylalkohol
r. Sie giebt die allgemeinen Reactionen der Alkaloïde.
thyl vereinigt sie sich schon bei gewöhnlicher Tem-
ter Freiwerden von Wärme, wobei durchsichtige, bei
° schmelzende Krystalle der *Verbindung* $C_9H_{15}(CH_3)N_2$
stehen. Diese sind leicht in Alkohol wie Aether lös-
gehören dem rhombischen Systeme an. Das *Chloro-*
$C_9H_{15}(CH_3)N_2.HCl]_2.PtCl_4$, jener Base erscheint in
ngelben, goldglänzenden Blättchen, welche leicht in
ether und Wasser löslich sind. *Oxaläthyl-Oenanthylin*,
$I_5)N_2$, resultirt durch Kochen einer Lösung von Glyoxal-
n im Aethylalkohol mit Bromäthyl. Die analog der



vorigen abgeschiedene und gereinigte Base ist ein farbloses,
lich den Carbylaminen riechendes, bei 270 bis 272° (74
Barometerstand) siedendes Oel vom specif. Gewichte 0,921
16,5°. Das *Chloroplatinat*, $[C_9H_{15}(C_2H_5)N_2.HCl]_2.PtCl_4$,
pomeranzengelbe, glänzende, leicht in Alkohol, Aether und W
lösliche Blättchen. *Oxalpropyl-Oenanthylin*, $C_9H_{15}(C_3H_7)N_2$,
analog der vorigen Base erhalten. Es bildet eine farblose,
carbylaminartig riechende, bei 285 bis 286° (735 mm Baron
stand) siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,9192 be
Das *Chloroplatinat*, $[C_9H_{15}(C_3H_7)N_2.HCl]_2.PtCl_4$, krystallis
pomeranzengelben, glänzenden Täfelchen mit abgestum
Kanten. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, viel sch
in Wasser. — Die beschriebenen *Oxaline* geben mit sch
saurem Kupfer, Pikrinsäure u. s. w., Niederschläge, wie dies
andere Oxaline [1]) thun.

G. Ciamician und P. Silber [2]) besprachen weiter
Ortsbestimmung in der *Pyrrolreihe.* Sie hatten bereits im vo
Jahre [3]) bewiesen, dafs im *C-Diacetylpyrrol* (*Dipseudoacetylpyr*
in der *C-Acetylcarbopyrrolsäure* und in ihren Derivaten die b
Radicale symmetrisch zum Stickstoff gelagert sind. Jetzt i
Ihnen gelungen, definitiv [3]) zu zeigen, dafs die beiden Ra
die Stellung $\alpha\alpha^1$ einnehmen. Viele Bromderivate des P
liefern nämlich bei der Oxydation mit Salpetersäure *Di*
maleïnsäureïmid. Da diese Oxydationen schon bei niedriger
peratur und leicht vor sich gehen, so können molekulare
lagerungen bei denselben als ausgeschlossen betrachtet we
Unter dieser Annahme können nur solche Körper Dibromm
imid liefern, welche zwei Bromatome in der β-Position enth
Wenn also ein Derivat des Pyrrols, nach völliger Bromirun
der Oxydation mit Salpetersäure Dibrommaleïnimid giebt, s
hörte jenes der α-Reihe an. — Seither wurde aus folge
Körpern Dibrommaleïnimid gewonnen: aus *Tribrom-C-acetylp*

---

[1]) Vgl. JB. f. 1883, 644, 647. — [2]) Ber. 1887, 698; Accad. dei
Rendic. [4] 3, 1. Sem. 218; Gazz. chim. ital. 17, 87; Chem. Centr.
385 (Ausz.). — [3]) Vgl. JB. f. 1886, 726. — [4]) JB. f. 1885, 798 (*Pyrry*
methyldiketon).

$COCH_3)_{[\alpha]}NH$ (aus Pyrrylmethylketon [1]), *Tribromcarbo-äure-Methyläther*, $C_4Br_3(CO_2CH_3)_{[\alpha]}NH$, (aus der Schwa-chen Carbopyrrolsäure [2]), *Dibrom-C-acetyl-C-methylpyrrol*, $COCH_3)_{[\alpha]}(CH_3)_{[\alpha]}NH$ (aus Methylpyrrylmethylketon [3]), und *-C-diacetylpyrrol*, $C_4Br_2(COCH_3)_{2[\alpha]}NH$ (aus Pyrrylen-ldiketon). In diesen Körpern befindet sich somit die , Methyl- oder Carboxylgruppe in der α-Stellung. — Beim ndimethyldiketon ist die Umwandlung in Dibrommaleïn-hrittweise verfolgt worden. Wenn man das zweifach ge- Pyrrylendimethyldiketon mit rauchender Salpetersäure Gewicht 1,52) auf dem Wasserbade erhitzt, so resultirt Dibrommaleïnimid, während durch Lösen in der kalten und Fällen mit Wasser das *Dibrommononitro-C-acetylpyrrol*, $_{1}(NO_{2[\alpha]}, COCH_{3[\alpha]}, NH)$ (siehe weiter unten), gewonnen wird. es bildet lange, bei 206° schmelzende Nadeln. Aus einer dieser Substanz in einem auf — 18° abgekühlten Ge- von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefel-ällt Wasser das *Dibromdinitropyrrol*, $C_4Br_{2[\beta]}(NO_2)_{2[\alpha]}NH$ veiter unten), während dieses bei gewöhnlicher Temperatur in Dibrommaleïnimid übergeht. Bei der Ueberführung des mononitro-C-acetylpyrrols in Dibromdinitropyrrol mufs das direct durch die Nitrogruppe ersetzt worden sein. Der Uebergang des Dibromdinitropyrrols in Dibrommaleïnimid urch folgende Gleichung auszudrücken: $C_4Br_2(NO_2)_2NH$ $O + C_4Br_2O_2NH$. — *Tetrabrom-* und *Tetrajodpyrrol* geben Behandlung mit salpetriger Säure ebenfalls *Nitroverbin-*

eselben [4]) haben weiter und ausführlicher über denselben tand berichtet und zwar speciell über die Constitution des *ctylpyrrols* (*Dipseudoacetylpyrrols* [5]) und der *Pyrroldicarbon-* Da für diese die Constitution αα nunmehr erwiesen ist. auch die von ihnen sich ableitenden Körper: *C-Acetyl-*

B. f. 1885, 794 (*Tribrompseudoacetylpyrrol* oder *Tribrompyrrylmethyl-* — [2]) Vgl. JB. f. 1884, 620. — [3]) JB. f. 1886, 737. — [4]) Ber. 1887, 2594; lei Lincei Rendic. [4] 3, 2. Sem., 11; Gazz. chim. ital. 17, 262; Ann. rm. [4] 6, 3; Chem. Centr. 1887, 1159 (Ausz.). — [5]) JB. f. 1885, 798.

carbopyrrolsäure (*Pseudoacetyl-α-carbopyrrolsäure*) und *Pyrr*
ketondicarbonsäure, für welche Dieselben[1]) bereits die symm
trische Constitution nachgewiesen hatten, *αα*-Derivate des Pyrro
— Läſst man Bromdämpfe in eine heiſs bereitete wässeri
Lösung (etwa 700 ccm) von *Pyrrylendimethyldiketon*[2]) (2 g) ei
treten, bis kein Brom mehr aufgenommen wird, wäscht den Niede
schlag mit Wasser und krystallisirt ihn aus kochendem Alkoh
um, so resultiren in theoretischer Ausbeute weiſse, bei 171 b
172° schmelzende Nadeln von *ββ-Dibrom-αα-diacetylpyrrol*, C_4Br_2
$(COCH_3)_{2[\alpha]}NH$. Der Körper löst sich nicht in Wasser, schw
in kaltem, leichter in siedendem Alkohol. Er wird auch v
Aether und kohlensauren Alkalien aufgenommen. Löst man d
Verbindung (8 g) in rauchender Salpetersäure (80 g vom spe
Gewicht 1,50) unter Kühlen mit Wasser von aussen, gieſst
kaltes Wasser (etwa 1 Liter), wäscht die Fällung mit wen
Wasser und krystallisirt sie mehrmals aus siedendem Alkoh
um, so ergiebt sich *ββ-Dibrom-α-mononitro-α-acetylpyrrol* C_4Br_2
$(NO_2)_{[\alpha]}(COCH_3)_{[\alpha]}NH$, in langen, weiſsen, bei 206° schmelzend
Nadeln. Diese lösen sich in der Siedehitze auch in Essigäthe
Essigsäure und Benzol, nicht aber in Petroleumäther od
Schwefelkohlenstoff und nur sehr schwer in siedendem Wass
Aetzende und kohlensaure Alkalien nehmen den Körper mit i
tensiv gelber Farbe leicht auf. Wird dieses Mononitroderivat (1
bei — 18° in rauchender Salpetersäure (20 g vom spec. Gewic
1,50) gelöst und darauf allmählich concentrirte, auf — 18° a
gekühlte Schwefelsäure (2 Vol.) hinzugefügt, so fällt beim nu
mehrigen Eingieſsen in Wasser (200 bis 300 ccm) von 0° na
einiger Zeit *ββ-Dibrom-αα-dinitropyrrol*, $C_4Br_{2[\beta]}(NO_2)_{2[\alpha]}NH$,
seideglänzenden Blättchen aus. Diese bilden nach wiederholte
Umkrystallisiren aus siedendem Wasser groſse, gelbe Blätter, d
unter Zersetzung bei etwa 169° schmelzen, 1 Mol. Krystallwass
enthalten, bei 100° langsam sublimiren, sich leicht in siedende
Wasser, in Aether, Alkohol, Essigäther und heiſsem Benzol löse
Auch kohlensaure Alkalien nehmen die Verbindung auf, inde

---

[1]) JB. f. 1886, 726. — [2]) JB. f. 1885, 798.

ıre entwickelt wird. Aus etwas concentrirten Auflösungen
ɔsung scheidet sich die *Natriumverbindung* in langen,
adeln aus. Die *Kaliumverbindung* löst sich selbst in
ı Wasser ziemlich schwer. Beim Erhitzen des Dinitro-
rols, für sich (165°) oder mit concentrirter Schwefel-
; mit 20 ccm), geht dasselbe unter Abgabe von Stick-
Dibrommaleïnsäureïmid (Schmelzpunkt 227°) resp. in
leïnsäure (Schmelzpunkt 123 bis 125°) über, gemäfs
hungen: $C_4Br_2(NO_2)_2NH_{[\beta]} = C_4Br_2O_2NH + 2NO$ und
$)_2NH + 2H_2O = C_4Br_2H_2O_4 + NH_3 + 2NO$. Da
ibrommaleïnimid das Brom die β-Stellung zum Stick-
hat, so gilt das Gleiche für die hier besprochenen,
C-Diacetylpyrrol erhaltenen Dibromderivate. Die beiden
ppen im C-Diacetylpyrrole müssen also die α-Position
ı (siehe oben). Für das *Dibrommaleïnsäureïmid*, die
leïnsäure und daher auch für die *Maleïnsäure* nehmen
en symmetrische Formeln an; für das erstere NH=[–CO
r–CO–]. — Die *ββ-Dibrompyrrol-αα-dicarbonsäure*, welche
ı bei 222° schmelzenden Dimethyläther (siehe unten)
chen mit verdünnter Kalilauge und Ansäuern erhalten
det weifse, in Wasser fast unlösliche Nädelchen, die
setzung in ziemlich hoher Temperatur schmelzen. Die
t sich in rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher
ır unter Entwickelung von Kohlensäure auf. Beim
in Wasser von 0° fällt *ββ-Dibrom-αα-dinitropyrrol*,
$O_2)_{2[\alpha]}NH$, aus, während etwas Dibrommaleïnimid ge-
. Beim Kochen der Lösung der Dibrompyrroldicarbon-
Salpetersäure bis zum Aufhören des Entweichens rother
rgiebt sich nur Dibrommaleïnimid.

elben [1]) haben Ihre vorstehenden Untersuchungen über
tution einiger *Pyrrolderivate* in der nämlichen Richtung
. Wenn man in die wässerige Lösung (1 Liter) des *Pyrrol-*
iure-Dimethyläthers (3 g) Bromdämpfe bis zur Sättigung

---

d. dei Lincei Rendic. [4] 3, 2. Sem., 44; Gazz. chim. ital. 17,
887, 2600; Chem. Centr. 1887, 1160 (Ausz.).

einleitet, den ausfallenden Niederschlag wäscht und aus si
dem Alkohol umkrystallisirt, so ergiebt sich der *ββ-Dibromp*
αα-dicarbonsäure-Dimethyläther, $C_4Br_{2[\beta]}(CO_2CH_3)_{2[\alpha]}NH$, in la
weifsen, bei 222° schmelzenden Nadeln. Diese lösen sich
in Aether und siedendem Alkohol, fast nicht in Wasser. —
der Aetherificirung der *Pyrroldicarbonsäure* durch Behandeln
Silbersalzes mit Jodmethyl entsteht bisweilen neben dem
auch der *Monomethyläther*, $C_4H_2(CO_2H)(CO_2CH_3)NH$, we
bei 243° schmilzt und durch Sodalösung ausgezogen w
kann. — Durch Lösen des *ββ-Dibrompyrrol-αα-dicarbons*
Dimethyläthers (2 g) in, durch ein Gemisch von Schnee und
abgekühlter, rauchender Salpetersäure (40 g vom spec. Ge
1,50), Eingiefsen in Wasser (400 ccm) von 0°, Zusatz von Ae
(30 g), Ausziehen mit Aether, vorsichtiges Verdunsten
Extractes, Waschen des Rückstandes mit kaltem Wasser,
in siedendem Benzol und Fällen mit Petroleumäther ergab
eine noch näher zu identificirende krystallinische *Verbin*
$C_4H_4BrNO_4$, welche unter Zersetzung bei 168 bis 171° sch
Der Körper ist löslich in Aether, Alkohol und siedendem B
ziemlich schwer löslich in Wasser und unlöslich in Petrol
äther. Derselbe zeigt saure Reaction, löst sich in ätzenden
kohlensauren Alkalien und kann durch Säuren unverändert
der niedergeschlagen werden. Beim Kochen der Substanz
Wasser oder Alkalien wird dieselbe rasch zersetzt. — Der *ββ*
brom-α-acetyl-α-carbopyrrolsäure-Methyläther, $C_4Br_{2[\beta]}(COC$
$(CO_2CH_3)_{[\alpha]}NH$, welcher ganz analog dem Dibrompyrroldica
säuredimethyläther dargestellt wird, verhält sich dem letz
analog gegenüber Salpetersäure. Er liefert wie dieser
weder Dibrommaleïnimid noch auch Nitroderivate, welche
aus den Bromderivaten des *αα*-Diacetylpyrrols und der *αα*-P
dicarbonsäure erhaltenen analog wären, sondern giebt be
mit rauchender Salpetersäure eine krystallinische Substanz,
deren zwei, welche wahrscheinlich in einer gewissen Bezie
stehen zu dem aus Dibrompyrroldicarbonsäuredimethyläthe
haltenen Körper $C_4H_4BrNO_4$. — Behufs der Bestimmung
Constitution des *C-Acetyl-C-methylpyrrols*, $C_4H_2(CH_3)(COCH$

melzpunkt 85 bis 86° [1]), welches nunmehr als *α-Acetyl-*
yrrol, $C_4H_2(COCH_3)_{[\alpha]}(CH_3)_{[\alpha]}NH$, erkannt worden ist,
ıächst sein Dibromderivat (*Dibrom-α-acetyl-α-methylpyrrol*)
$COCH_3)_{[\alpha]}(CH_3)_{[\alpha]}NH$, dargestellt, indem man den
Körper (2 g) in Schwefelkohlenstoff löste und mit über-
m Brom behandelte. Durch Verdampfen, Waschen mit
ınd wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alko-
ltirten lange, weiſse, seideglänzende, bei 161 bis 162°
ıde Nadeln. Diese lösen sich leicht in Aether, Schwefel-
ff, Chloroform und Alkohol, schwer in siedendem und
t in kaltem Wasser. Aus seiner Lösung in heiſser Kali-
len Säuren den Körper unverändert wieder aus. Beim
sselben in rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1,50)
hlen mit Schnee und Salz und späterem kurzem Er-
ıtsteht *Dibrommaleïnimid*. — Um die schon durch die
gen dieser Körper zum C-Diacetylpyrrol und zur C-Acetyl-
olsäure sich ergebende Constitution des *Pyrrylmethyl-*
-Acetylpyrrol) und der Schwanert'schen *Carbopyrrol-*
initiv zu beweisen, wurde die Verwandlung des *Tribrom-*
yrrols [2]) und des *Tribromcarbopyrrolsäure-Methyläthers* [3])
lpetersäure in Dibrommaleïnimid versucht, welche auch
ist, und zwar durch Lösen der beiden Tribromderivate
ender Salpetersäure unter Kühlen mit Schnee und
Das *Mononitropyrrylmethylketon* (*Mononitropseudoacetyl-*
om Schmelzpunkt 197°, welchem die Formel $C_4H_2(NO_2)_{[\beta]}$
$_{[\alpha]}NH$ eines *β-Mononitro-α-acetylpyrrols* beigelegt wurde [4]),
n *Dibromderivat*, welches von dem aus dem Dibrom-
pyrrol erhaltenen Mononitrodibrom-C-acetylpyrrol
punkt 206°; siehe oben) verschieden ist. Da nun letz-
Constitution $C_4Br_{2[\beta]}(NO_2)_{[\alpha]}(COCH_3)_{[\alpha]}NH$ hat und
igen Mononitro-C-acetylpyrrol (Schmelzpunkt 197°) das
cher die *α*-Stelle einnimmt, so muſs die Nitrogruppe die
innehaben, wie dies schon die frühere Formel aus-

---

f. 1886, 737. — [2]) JB. f. 1885, 794 (*Tribrompseudoacetylpyrrol*
ompyrrylmethylketon). — [3]) JB. f. 1884, 622. — [4]) JB. f. 1885,
onitropyrrylmethylketon).

drückte. Zur Darstellung des ***Dibrom-β-nitro-α-acetylpyrrols***, C_4Br $(NO_2)_{[\beta]}(COCH_3)_{[\alpha]}NH$, erhitzt man *β*-Nitro-*α*-acetylpyrrol (1 mit Eisessig (150 ccm) und Brom (35 g) auf dem Wasserb giefst in Wasser (etwa 1 Liter), filtrirt nach einigem Stehenlas wäscht und krystallisirt aus siedendem Alkohol um. Die ergebenden breiten Nädelchen schmelzen bei 175°. Sie l sich auch in Aether und Essigäther, schwer in Wasser und dendem Schwefelkohlenstoff, nicht in Petroleumäther.

Die Abhandlung von G. Ciamician und P. Silber[1]) ü die Synthese des *Pyrrols* ist auch in andere Journale[2]) ü gegangen.

G. Ciamician's[3]) in Gemeinschaft mit Magnanini geführte Untersuchung über das Verhalten des *Methylk* (*α-Methylindols*) und über die Constitutionsformel des *Pyrrol* auch an anderer Stelle[4]) mitgetheilt worden.

Die Abhandlung von F. Canzoneri und V. Oliveri[5]) ü die Umwandlung des *Furfurans* in *Pyrrol* und über die Fu mentalgruppe der beiden Körper ist auch in anderen Journal erschienen.

G. Ciamician und P. Silber[7]) berichteten weiter[8]) ü die Verwandlung des *Pyrrols* in *Pyridinderivate*. Wei und Blau[9]) hatten gezeigt, dafs das Hofmann'sche Br pyridin, welches mit dem aus Pyrrol resultirenden bekann identisch ist[10]), m-Brompyridin sei. Dem entsprechend erhie Dieselben aus Pyrrol mit Hülfe von Benzalchlorid (*β*-) *m-Phe pyridin*, $C_4H_4(C_{[3]}C_6H_5)N_{[1]}$. Zur Darstellung des letzteren wu ein Gemisch ungefähr gleichmolekularer Mengen Pyrrol (

---

[1]) JB. f. 1886, 721. — [2]) Accad. dei Lincei Rendic. [4] 2, 2. Sem., Gazz. chim. ital. 16, 584; Ann. chim. farm. [4] 5, 204; Chem. Centr. 43 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1886, 723. — [4]) Accad. dei Lincei Rendic. [2. Sem., 352; Gazz. chim. ital. 16, 532; Ann. chim. farm. [4] 5, 207; C Centr. 1887, 42 (Ausz.). — [5]) JB. f. 1886, 722. — [6]) Accad. dei Lincei dic. [4] 3, 1. Sem., 32, 96; Ber. Ref. 1887, 220; Chem. Centr. 1887, (Ausz.). — [7]) Accad. dei Lincei Rendic. [4] 3, 1. Sem., 27; Ber. 1887, Ann. chim. farm. [4] 5, 317; Chem. Centr. 1887, 224 (Ausz.). — [8]) JB. f. 419; f. 1882, 482; f. 1885, 798, 810. — [9]) JB. f. 1885, 813. — [10]) JB. f. 482; f. 1885, 810.

lorid (12 g) und Natriumalkoholat (3,5 g Na in 50 ccm
m Alkohol) 6 Stunden in geschlossenem Rohre auf 160
erhitzt, die angesäuerte Reactionsmasse durch Wasser-
von Alkohol, Benzaldehyd u. s. w. befreit, die rück-
Lösung von einem ausgeschiedenen schwarzen Harze
en und letzteres wiederholt mit kochender, verdünnter
säure ausgezogen; die eingeengten Auszüge wurden nach
riren mit Alkali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt.
rocknete ätherische Lösung gab beim Verdunsten ein
gelbes Oel. Aus der salzsauren Lösung des letzteren
tinchlorid ein hell orangegelbes *Chloroplatinat*, ($C_{11}H_9N$
$PtCl_4 . 3 H_2O$, welches aus heifser, verdünnter Salzsäure
n, hell orangegelben, feinen Nadeln krystallisirt. Aus alko-
Flüssigkeit scheidet sich das *Pikrat* der Base als
öse gelbe Masse aus. Dasselbe erscheint aus siedendem
in kugeligen Krystallaggregaten, die aus feinen, weichen
bestehen. Der Schmelzpunkt des Pikrats ist 162 bis 163°.
e ist völlig identisch mit Skraup's[1]) *β*-Phenylpyridin,
C_6H_5). Die Entstehung des letzteren aus dem Pyrrol
die Annahme, dafs bei der Pyridinringbildung aus dem
das fünfte, neu hinzutretende Kohlenstoffatom in die
ng eintritt. Hiermit fällt der letzte Grund, die Schiff'-
rrolformel der Baeyer'schen vorzuziehen. Unter An-
der letzteren würde bei der Bildung des Pyridins aus
ler Eintritt des fünften Kohlenstoffatoms unter Aufhebung
ppelten Bindung erfolgen, wie dies die folgenden For-
s *Pyrrols* und *Pyridins* ausdrücken: $NH=[-CH_{[\alpha]}=CH_{[\beta]}$
$CH_{[\alpha_1]}-]$ resp. $N\equiv[-CH_{[\alpha]}=CH_{[\beta]}-CH_{[\beta_1]}=CR-CH_{[\alpha_1]}=]$.
Ciamician[2]) hat über denselben Gegenstand an anderer
sführlicher gehandelt.

rselbe[3]) besprach die therapeutische Anwendung des
(*Tetrajodpyrrols*[4]), über dessen physikalische Eigen-

. f. 1883, 1328 (Skraup und Cobenzl). — [2]) Gazz. chim. ital. 17,
) Accad. dei Lincei Rendic. [4] 2, 252; Gazz. chim. ital. 16, 543;
n. farm. [4] 5, 132; Chem. Centr. 1887, 17. — [4]) JB. f. 1885, 794,
.

schaften Er gleichzeitig einige Angaben machte. Das Jodol i
in Wasser fast unlöslich, geschmack- und geruchlos. Alkoh
nimmt es ziemlich leicht auf und eine bei 15° gesättigte Lösu
in 90 procentigem Alkohol enthält 5,8 Proc. Jodol. Glycerin fä
diese Lösung nicht. Jodol löst sich ferner in 2 Thln. Aether. -
Die physiologische Wirkung des Jodols wird auf Grund der Mi
theilungen Anderer besprochen.

M. Dennstedt und J. Zimmermann [1]) besprachen weiter
die Einwirkung von *Aceton* auf *Pyrrol* nach dem früher [2]) v
Denselben eingehaltenen Verfahren mit Chlorzink. — Als Pyrr
(1 Thl.) mit Aceton (1 Thl.) und körnigem Chlorzink verset
wurde, trat Wärmeentwickelung bis zum Sieden der Flüssigk
ein. Schliefslich wurde noch einige Zeit gekocht, die Flüssigk
abgegossen und fractionirt destillirt. Es ergaben sich neb
unverändertem Aceton und Pyrrol eine bei 170 bis 180° (12
aus 40 g Pyrrol) und eine bei 200 bis 210° (3 bis 4 g aus 4
Pyrrol) siedende Fraction. Die erstere wurde mit Hülfe v
Aetzkali oder von Kalium, im letzteren Falle in kochend
Toluollösung, in eine *Kaliumverbindung* übergeführt, die si
ausscheidenden weifsen Krystalle der letzteren nach dem E
kalten abfiltrirt, mit trockenem Aether gewaschen, durch Wass
zerlegt, das sich abscheidende Oel mit Wasserdampf übergetri
ben, das Destillat mit Aether ausgezogen und der Verdunstung
rückstand der getrockneten ätherischen Lösung destillirt. D
so erhaltene *C-Isopropylpyrrol*, $C_7H_{11}N$, siedete bei 173 bis 17
Es bildete eine farblose, aber rasch braun werdende, eigenthü
lich riechende Flüssigkeit, welche die Fichtenspanreaction g
und mit Quecksilberchlorid einen käsigen Niederschlag erzeug
Mit Acetanhydrid liefert die Verbindung, nach der für die Acet
lirung des C-Aethylpyrrols angegebenen Methode [3]), das m
Wasserdampf flüchtige *N-Acetyl-C-isopropylpyrrol*, $C_4H_3(C_3H_7)$
(C_2H_3O); der harzige Destillationsrückstand enthielt *C-Acet*
C-isopropylpyrrol, $C_4H_2(C_3H_7)(C_2H_3O)NH$. Ersteres zeigte kein

---

[1]) Ber. 1887, 850. — [2]) JB. f. 1885, 794; f. 1886, 727. — [3]) JB.
1886, 741.

n Siedepunkt. Es destillirte nach häufigen Fractio- bei 222 bis 232°. Das gelbliche, rasch nachdunkelnde s den charakteristischen Geruch der N-Acetylpyrrole. Kalilauge führte es wieder in C-Isopropylpyrrol über. rung des C-Acetylderivates aus obigem Rückstande ser sehr oft mit Thierkohle und viel Wasser ausgekocht. erauszug der wässerigen Lösung erstarrte nach dem des Aethers rasch blätterig-krystallinisch. Entweder man die Masse, oder man krystallisirt sie aus sehr ver- Alkohol um. In letzterem Falle ergaben sich weiſse, , bei 64° schmelzende und bei 251° siedende Blättchen. er ist gegen siedende Alkalilauge beständig. Aus der sehr verdünntem Alkohol fällen salpetersaures Silber Ammoniak die *Silberverbindung* $C_4H_2(C_3H_7, C_2H_3O)NAg$, krystallinische Masse. Nach Fock krystallisirt das -*C-isopropylpyrrol* im monosymmetrischen Systeme und = 1,7304 : 1 : 0,5009, β = 85° 04′. Von Formen wur- chtet: (001), (110), (111), (221) und (101), sowie die talwinkel: (001):(110) = 87° 34′, (110):(1$\bar{1}$0) = 120° 47′ :(111) = 29° 18′. Spaltbarkeit war nicht vorhanden. der optischen Axen ergab sich die Symmetrieebene. — rtelstündiges Kochen des C-Isopropyl-C-acetylpyrrols mit nzaldehyd und verdünntem Alkali, sowie Umkrystalli- erstarrten Masse aus Alkohol resultirte *C-Isopropyl- yrrol*, $C_4H_2(C_3H_7)(CO-CH=CH-C_6H_5)NH$, in glänzenden, gelben, bei 142 bis 143° schmelzenden . Diese gehören nach Fock dem rhombischen Systeme war ergab sich $a:b:c$ = 0,7002 : 1 : 0,3833. Die beobach- men waren (100), (010), (110) und (111); ferner die talwinkel: (110):(1$\bar{1}$0) = 70° und (111):(110) = 56° 15′. barkeit war nach dem Orthopinakoïd und nach dem akoïd eine vollkommene. Durch Oxydation des C-Acetyl- ylpyrrols in der für das C-Acetylpyrrol angegebenen nit übermangansaurem Kalium lieſs sich die *entsprechende*

JB. f. 1883, 654 (Pyrrolketoncarbonsäure).

Glyoxylsäure nicht gewinnen. Es wurde vielmehr der
Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit ein öliges, mit Krys
durchsetztes Gemisch von mindestens zwei *Säuren* entzogen
welchen die eine — wahrscheinlich die gesuchte betre
Glyoxylsäure — nur in kleiner Menge vorlag. Diese *Säu*
schien aus Aether in glänzenden, farblosen, bei 94° schmelz
Krystallen, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure
waren und dann bei 103 bis 104° schmolzen. Ihr *Baryu*
ist sehr leicht löslich. Eine zweite *Säure*, eine wahrsche
durch gleichzeitige Oxydation der Propylgruppe entsta
Dicarbopyrrolsäure oder *Dicarbopyrrylglyoxylsäure*, erwies
als höchst unbeständig, so dafs ihre Reingewinnung fehls
Das *Baryumsalz* krystallisirt aus Wasser in warzenför
röthlichen Drusen. Das *Silbersalz* ist ein gelblichw
käsiger, am Lichte sehr schnell sich schwärzender N
schlag. — Bei allmählichem Eintragen der oben erwä
Kaliumverbindung des *C-Isopropylpyrrols* (15 g) in schmelz
Aetzkali (100 g) bei möglichst niedriger Temperatur ging er
mit gelber Farbe in Lösung. Als sich eine Probe der Sch
in Wasser klar löste, wurde das Erhitzen unterbrochen, d
kaltete Masse in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefel
angesäuert und sechs- bis achtmal mit Aether ausgeschüttelt.
Verdunsten des Auszuges hinterblieben gefärbte Krystallkr
die rasch nachdunkelten. Die Masse wurde in ätherischer L
mit Thierkohle geschüttelt, das Filtrat verdunstet und diese
fahren mehrmals wiederholt. Die so schliefslich fast völlig
erhaltene *Monocarbopyrrolsäure* schmolz unter Zersetzun
166°. Sie löste sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether.
acetat fällte die wässerige Lösung. Das *Baryumsalz* w
Wasser leicht löslich, das *Silbersalz* ein weifser, flockiger
Lichte rasch schwarz werdender Niederschlag. Letzteres
lieferte beim Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° den *Methyl*
welcher leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Li
löslich ist. Er wurde aus Petroleumäther umkrystallisirt
dann sublimirt. Die erhaltenen langen, dünnen, seideglänze
farblosen Nadeln oder Blättchen schmolzen bei 129°. Mit

rrolsäure [1]) ist diese Säure nicht identisch. Ihre Eigen-
eichen aber theilweise auch von denjenigen der β-Carbo-
e [2]) ab. — Durch mehrstündiges Erhitzen von C-Iso-
ol mit concentrirter Salzsäure in geschlossenem Rohre
onnten namhafte Mengen von *Pyridinbasen* nicht er-
rden. Nach dem Einleiten von trockenem Salzsäuregas
herische Lösung (50 Thle.) von *C-Isopropylpyrrol* (1 Thl.)
ättigung schied sich beim Stehenlassen das *salzsaure*
neuen *Base* in schönen, grofsen, fast farblosen Kry-
s. Die aus der wässerigen Lösung dieses Salzes durch
n mit Alkali und Wasserdampf gewonnene ölige Base
nes Lackmuspapier nur schwierig. Sie wurde mit Aether
nen, letzterer verjagt und der Rückstand destillirt. Das
Oel siedete bei 280 bis 290° und erstarrte langsam in
lättern. Mit concentrirter Salzsäure gab es wieder das
rhydrat. Dieses war in Wasser ziemlich schwer löslich
e durch letzteres dunkel gefärbt. Aus seiner kalten,
Lösung fällte Platinchlorid ein hellgelbes, sich rasch
rbendes *Chloroplatinat*. Beim Trocknen im Exsiccator
selbe tiefroth. — Auch nach dem Einleiten von Salzsäure-
ätherische Lösung des *1,4-Dimethylpyrrols* [3]) aus Thieröl
ttigung fiel beim Stehenlassen eine (dunkle) krystalli-
sse aus, wahrscheinlich das *Chlorhydrat* einer neuen
eses Salz wie sein *Chloroplatinat* waren sehr veränderlich.
Base stellte ein dickes, mit Wasserdampf kaum flüch-
bei der Destillation sich zersetzendes Oel vor. — Aehn-
elten sich die beiden *Monomethylpyrrole* (*Homopyrrole*)
öl, sowie das *Pyrrol* selbst. Das im letzteren Falle
le *Chlorhydrat* löste sich in Wasser mit hellgrüner
ei vorsichtigem Zusatze schied Ammoniak die freie
veifsen Flocken ab.
elben [4]) haben die von A. v. Baeyer [5]) aus *Pyrrol*
n mit Hülfe von Salzsäure erhaltene *krystallisirte Ver-*

———

. 1860, 267; f. 1883, 660; f. 1884, 620. — [2]) JB. f. 1880, 812. —
en, JB. f. 1886, 743. — [4]) Ber. 1887, 2449. — [5]) JB. f. 1886, 727.

bindung (Schmelzpunkt 291°) auch in folgender Weise hergest
Sie lösten rohes Aceton (50 g) oder solches von Kahlbaum (Si
punkt 56 bis 58°) in 96 procentigem Alkohol (300 g), setzten
centrirte Salzsäure (3 bis 4 ccm) und Pyrrol (50 g) hinzu
erwärmten bis zum beginnenden Sieden. Unter heftiger Reac
und Rothfärbung der Flüssigkeit schied sich die gewüns
Substanz in schönen, röthlichen Krystallen ab, welche nach
Abkühlen abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und
heifsem Alkohol umkrystallisirt wurden. Das Product
Procent vom Pyrrol) zeigte genau die von v. Baeyer
gegebenen Eigenschaften. Die Zusammensetzung entsprach
nicht der von Diesem angegebenen Formel $C_{14}H_{16}N_2$,
dern der Formel $C_{14}H_{18}N_2$. Demnach erfolgt die Bildung
Körpers nicht nach der von v. Baeyer aufgestellten Gleich
$2C_3H_6O + 2C_4H_5N = C_{14}H_{16}N_2 + 2H_2O + 2H$, sondern n
$2C_3H_6O + 2C_4H_5N = C_{14}H_{18}N_2 + 2H_2O$. In der That ko
ein Auftreten von Wasserstoff oder von einem anderen Gase
der Reaction nicht nachgewiesen werden. Ebensowenig ents
ein Reductionsproduct des Acetons oder Pyrrols. Auch für
v. Baeyer'schen Körper wurde von Denselben die Fo
$C_{14}H_{18}N_2$ gefunden. Aufserdem ergab die krystallographi
Untersuchung der beiden Producte durch Fock deren vö
Identität. Die aus einem Gemische von Aceton (1 Thl.)
Alkohol (1 Thl.) bei langsamem Verdunsten erhaltenen Krys
waren tetragonal, $a:c = 1:0{,}8343$. Die beobachteten For
waren: ∞P (110), P (111), $2P$ (221) und $5P$ (551); die Fu
mentalwinkel: (001):(111) = 49° 43′ und (111): (1$\bar{1}$1) = 65°
Der Körper wird beim Kochen mit Salzsäure roth, und
Erhitzen damit auf 160° tritt Verharzung ein. Pyridinb
traten in beiden Fällen nicht auf. Auch Erhitzen mit A
anhydrid und essigsaurem Natrium führte zu keinem günst
Resultate. Die rothe Lösung des Körpers in Acetylchlorid sche
beim Giefsen auf Eis einen rothen, amorphen *Farbstoff*
Dieser ist leicht in Alkohol, etwas schwerer in heifsem Wa
nicht in Aether löslich und färbt Seide wie Wolle schön ora
roth. — Am Stickstoff oder Kohlenstoff *substituirte Pyrrolderi*

lie *Homologen* des Pyrrols) reagiren nicht mit *Aceton.*
liumverbinduny lieferte der Körper $C_{14}H_{18}N_2$ nicht. Aus
ung des letzteren in siedendem Alkohol fällt eine heifse,
sche Lösung von Silbernitrat eine *Silbernitratdoppelver-*
$(C_{14}H_{18}N_2)_2 . AgNO_3$ in feinen, weifsen Nadeln aus. —
ıdensation des *Pyrrols* mit *Methyläthylketon* gelingt am
in Methylalkohol-Lösung. Man versetzt die Lösung des
(5 g) in Methylalkohol (50 g) mit Salzsäure (einigen
), fügt das Pyrrol (5 g) hinzu und kocht einige Minuten.
m Erkalten resultirenden langen Nadeln werden aus
lkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen glänzenden, bei 80°
enden Krystalle, $(C_{16}H_{22}N_2)_3 . 5H_2O$, verlieren an der
rtwährend Wasser und werden blind. Die über Schwefel-
ollständig getrocknete Substanz schmolz bei 142° und
ie Zusammensetzung $(C_{16}H_{22}N_2)_3 . H_2O$. Bei 100° beginnt
rper sich zu zersetzen. Mit alkoholischer Silberlösung
ich die *Silbernitratdoppelverbindung* $(C_{16}H_{22}N_2)_2 . AgNO_3$
n Nadeln. — Die ganz analog der vorigen aus *Diäthyl-*
nd *Pyrrol* erhaltene *Verbindung* $C_{18}H_{26}N_2$ bildet feine,
unter Zersetzung bei 208 bis 210° schmelzende Nadeln.
ect aus Methylalkohol gewonnenen Krystalle enthielten
wasser, welches sie beim Stehen über Schwefelsäure voll-
abgaben. Die in obiger Weise dargestellte *Silbernitrat-*
rbindung $(C_{18}H_{26}N_2)_2 . AgNO_3$ bildete feine Nadeln. —
ige Condensationsproduct, $C_{14}H_{18}N_2$, aus *Pyrrol* und
iefs beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (291°) hinaus
C-Isopropylpyrrol [1]), eine bei 275 bis 285° siedende, flüssige
ung $C_{10}H_{13}N$ und höher siedende Substanzen über-
en. Der Körper $C_{10}H_{13}N$ ging mit Wasserdampf schwierig
An der Luft wurde er rasch braun und zähflüssig. Bei
tillation trat eine partielle Zersetzung ein. Die Substanz
höheres Pyrrol. Sie zeigt die Fichtenspanreaction, liefert
ecksilberchlorid eine weifslichgelbe Fällung und mit
in der Siedehitze unter theilweiser Verharzung eine glas-

---

[1]) ehe die vorstehende Abhandlung Derselben.

artige, braune *Kaliumverbindung*, welche von Wasser zerlegt w
Bei der Einwirkung von Acetanhydrid und essigsaurem Natr
in der Hitze wurde kein *C-Acetyl-*, aber in sehr kleiner Me
ein *N-Acetylderivat* gebildet. Dieses siedete bei sehr hoher T
peratur, war dunkelbraun und zeigte den charakteristischen
ruch dieser Verbindungen. Beim Kochen des Körpers mit K
lauge verschwindet dieser Geruch und es wird Essigsä
abgespalten. Der *Verbindung* $C_{10}H_{13}N$ legen Dieselben die F
mel $NH=[-C-C(CH_3)_2-C-C-C(CH_3)_2-C-]$ bei. — Die krystallis
Verbindung $C_{14}H_{18}N_2$ resultirt auch, wenn man *Pyrrol* mit üb
schüssigem, reinem *Aceton* und Chlorzink (siehe die vorige
handlung) kocht und erkalten läfst. — Bei einigem Kochen
Pyrrol (1 Thl.) mit *Paraldehyd* (1 Thl.), viel Wasser und we
Salzsäure scheidet sich eine graue, *amorphe Substanz* ab. D
war nicht krystallisirt zu erhalten. Sie spaltete sich bei
Destillation in die gleichen Producte, wie die früher direct
Pyrrol und Paraldehyd von Denselben [1]) erhaltene Verbindu

M. Dennstedt und J. Zimmermann [2]) erhielten fer
durch sechsstündiges Kochen von *Pyrrol* (34 g) mit *Propionsä
anhydrid* (200 g) und frisch geschmolzenem, propionsaurem
trium (40 g), Abdestilliren des überschüssigen Säureanhydr
bei etwa 120° unter vermindertem Drucke und Uebertreiben
Wasserdampf, Ausschütteln des Destillates mit Aether
fractionirte Destillation des verdunsteten Auszuges das *N-P
pionylpyrrol*, $C_4H_4N(CO-CH_2-CH_3)$. Dieses war ein anfangs g
liches, an der Luft und am Lichte dunkler werdendes, d
flüssiges Oel vom Siedepunkt 192 bis 194°. Sein Geruch äh
demjenigen des N-Acetylpyrrols. Kochende Alkalilauge spa
es in Pyrrol und Propionsäure. — Aus dem harzigen Rücksta
von der obigen Destillation mit Dampf wurde durch sehr häuf
Auskochen mit Wasser und Thierkohle, Erschöpfung der Filt
mit Aether und Destillation des Verdunstungsrückstandes di
Auszuges das *C-Propionylpyrrol*, $C_4H_3(CO-CH_2-CH_3)NH$,
eine krystallinische Masse erhalten. Nach mehrfachem Uml

[1]) JB. f. 1886, 740. — [2]) Ber. 1887, 1760.

ıus Wasser bildete die Verbindung völlig farblose, bei
zende und bei 222 bis 225° unzersetzt übergehende
er Körper verhält sich völlig analog dem C-Acetyl-
:udoacetylpyrrol). Er löst sich in siedender Alkali-
fällt beim Erkalten wieder aus. Aus der heifsen,
Lösung fällen concentrirte Silbernitratlösung und
ıoniak eine weifse, krystallinische *Silberverbindung*,
$CH_2-CH_3)NAg$. — Auch das *Di-C-propionylpyrrol*,
$:H_2-CH_3)_2NH$, wird in ganz analoger Weise gewonnen
-C-acetylpyrrol (Dipseudoacetylpyrrol [1]). Man erhitzt
Propionsäureanhydrid (10 Thln.) sechs Stunden in ge-
ı Rohre auf 260°, behandelt das Product mit heifsem
ıtralisirt mit Soda und zieht das erkaltete Filtrat mit
. Der Verdunstungsrückstand des letzteren lieferte
lerholtes Umkrystallisiren aus Wasser und schliefs-
imiren das Di-C-propionylpyrrol in schön glänzenden,
lättchen vom Schmelzpunkt 116 bis 117°. — Die Aus-
en beschriebenen Propionylpyrrolen beträgt etwa nur
von derjenigen an Acetylpyrrolen.
ımician und P. Silber [2]) studirten die Einwirkung
hydrid auf *N-Methyl-* und *N-Benzylpyrrol*. In beiden
ıltirten höchstens Diacetylderivate. — Wenn man
rrol mit 10 Thln. Acetanhydrid etwa acht Stunden lang
hitzt, mit Wasser auskocht, mit Soda neutralisirt, das
Aether erschöpft, den Verdunstungsrückstand des
bprefst und wiederholt aus heifsem Wasser umkry-
o ergiebt sich das *N-Methyl-C-(-α-?) diacetylpyrrol*,
$H_3)_2NCH_3$, in farblosen, bei 133 bis 134° schmelzenden
Die Verbindung löst sich leicht in heifsem Wasser,
Alkohol, Benzol und Chloroform. Sie liefert keine
ıdung. — Zur Darstellung des *N-Benzylpyrrols*,
C_6H_5, wurde Pyrrolkalium (25 g) unter Rückflufs mit
rid (30 g) im Wasserbade erhitzt und nach Beendigung

1885, 798. — [2]) Accad. dei Lincei Rendic. [4] 3, 1. Sem., 266;
68; Gazz. chim. ital. 17, 134; Ann. chim. farm. [4] 6, 6; Chem.
514 (Ausz.).

der rasch verlaufenden Reaction mit Wasser und Dampf de
Zuerst gehen Pyrrol und Benzylchlorid über, dann fol
Benzylpyrrol und zuletzt eine geringe Menge eines gelben
welches bei Seite gelassen wird. Man zieht die beiden
Fractionen mit Aether aus, trocknet den Extract über A
verdunstet ihn und destillirt den Rückstand unter vermin
Drucke. Bei 27 mm Druck ging die Hauptmenge bei 1
139° über. Das reine N-Benzylpyrrol siedete unter diese
ständen bei 138 bis 139°, unter 765 mm Druck bei 247° (u
Der Körper schmilzt schon bei Handwärme. Er besitzt
charakteristischen, nicht unangenehmen Geruch und löst s
nicht in Wasser, aber sehr leicht in Alkohol und Aether.
vier- bis sechsstündiges Erhitzen desselben mit 10 Thln
anhydrid auf etwa 240°, Kochen mit Wasser, Neutralisir
Soda, Auskochen des Harzes mit Alkohol unter Zusatz von
kohle, Versetzen des heifsen Filtrates mit Wasser, Lös
ausfallenden, rasch erstarrenden Oeles in Essigäther und
mit Petroleumäther ergab sich das *N-Benzyl-C-(-α-?) d*
pyrrol, $C_4H_2(COCH_3)_2NCH_2C_6H_5$, in farblosen, kleinen
Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem A
resultirten farblose, bei 129 bis 130° schmelzende, we
Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Essigäther und Benzol,
in Ligroïn lösliche Blättchen.

A. Ladenburg[1]) hat weitere[2]) Mittheilungen gemach
die Bildung von *Pyrrolidin*, C_4H_9N [3]), welches Er früher [2])
nen Mengen neben Tetramethylendiamin bei der Reducti
Aethylencyanür erhalten hatte. Das Pyrrolidin entsteht a
der trockenen Destillation des *salzsauren Tetramethylend*
Das Destillat wurde mit Aetzkali destillirt, das Uebergeg
mit Salzsäure neutralisirt und etwas eingedampft, dara
festem Aetzkali und Aether versetzt, die ätherische Lösu
Salzsäure ausgeschüttelt und die erhaltene wässerige Flü
mit Platinchlorid behandelt. Das *Chloroplatinat*, $(C_4H_9N$
$.PtCl_4$, des Pyrrolidins bildete nach dem Umkrystallisir

---

[1]) Ber. 1887, 442. — [2]) JB. f. 1886, 702. — [3]) JB. f. 1885, 799.

m Alkohol orangefarbige, in Wasser ziemlich leicht lös-
stalle. Das *Chlorhydrat* ist zerfliefslich. Das sehr
stallisirende *Jodcadmiumdoppelsalz* ist in Wasser nicht
er löslich. Zur Darstellung der freien Base kann man
stillat in Wasser lösen, das Filtrat zur Trockne ver-
den Rückstand mit kaltem, absolutem Alkohol ausziehen,
dampfrückstand mit verdünnter Natronlauge destilliren,
rsten Fractionen die Base mit Aetzkali abscheiden und
ber festem Kaliumhydrat trocknen. Sie raucht an der
entlich bei schwachem Erwärmen, und zeigt starken
ch Piperidin. Das *Jodwismuthdoppelsalz*, $3(C_4H_9N.HJ)$
st ein in Wasser fast unlöslicher rother Niederschlag,
llmählich in schöne Prismen übergeht. Beim Umkry-
zersetzt sich das Salz. Das Pyrrolidin besitzt einen
elcher sehr demjenigen der Blüthen der echten Kastanie
vesca) ähnelt, ohne dafs aber in jenen die Base be-
achgewiesen werden konnte. Das salzsaure Pyrrolidin
salpetrigsaurem Natrium nur sehr wenig *Nitrosoamin*,
tztere in Wasser leicht löslich ist. — Oldach [1]) hat das
yrrolidin dargestellt, welches nicht identisch ist mit der
ger [2]) bei „Tetanusculturen“ isolirten *Base* (*Tetanotoxin*),
Letztere Verbindung ist sehr wahrscheinlich auch ein
Ladenburg und Abel haben das *Aethylenimin* dar-
dessen Identität mit *Spermin* noch nicht ausgeschlossen
Ladenburg [3]) erhielt ferner durch Reduction einer
on *Succinimid* in heifsem, absolutem Alkohol mit einem
Ueberschusse von Natrium ebenfalls *Pyrrolidin*. Da-
der Alkohol nur eben ins Sieden gerathen. Man ver-
ch Beendigung der Reaction mit Wasser, destillirt,
s Destillat schwach an, verjagt den Alkohol, dampft
und fällt mit Jodwismuthjodkalium. Der Niederschlag

---

diesen JB. S. 793. — [2]) JB. f. 1886, 1756; dieser JB.: Thier-
ur Kenntnifs der Aetiologie des Wundstarrkrampfes nebst Be-
über das Choleraroth; Chem. Centr. 1887, 726 (Ausz.). —
7, 2215.

wurde mit Natronlauge destillirt und aus dem Destillate
Chloroplatinat (siehe oben) des Pyrrolidins dargestellt. Dieses
wird bei 190° schwarz und schmilzt bei etwa 200°. Es ersch
aus verdünntem Alkohol in schönen, seideglänzenden Prisı
Die Ausbeute an Pyrrolidin war sehr gering.

G. Pfeiffer[1]) veröffentlichte über *Halogenderivate von P*
dinbasen aus *Pyridincarbonsäuren.* — Das symmetrische *Coll*
$C_8H_{11}N$, verbraucht in Schwefelkohlenstofflösung genau 1
Brom, um einen orangefarbigen, krystallinischen Niederschlag
Additionsproductes — *Collidindibromid*, — $C_8H_{11}N.Br_2$, zu ge
Dieser Körper ist sehr unbeständig. Beim Erhitzen desse
oder seines Chlorhydrats erfolgte keine einigermafsen glatte
dung von Substitutionsderivaten; es trat Verkohlung ein
die Hauptmenge des Collidins wurde, neben Spuren einer br
haltigen Base, zurückgewonnen. — Auf *Collidindicarbons*
reagirt Brom weder in saurer noch alkalischer Lösung,
gegen leicht in der neutralen Lösung des Kaliumsalzes[2]) in 2
3 Thln. Wasser, wenn man 2 Thle. Brom hinzufügt. Es
weicht lebhaft Kohlensäure und es scheidet sich eine rothe,
stallinische Masse ab, welche das *Dibromid* der Dicarbons
neben einer bromirten Base enthält. Da bei der Reaction
Wärme frei wird, so arbeitet man zweckmäfsig am Rückf
kühler. Zum Schlusse wird noch einige Minuten gekocht, d
mit Aetznatron das überschüssige Brom entfernt, die d
schwache Abkühlung zum Erstarren gebrachte weifse Masse
der Mutterlauge getrennt, unter Wasser umgeschmolzen und
siedendem Alkohol umkrystallisirt. Es resultirt so, in e
Ausbeute von 50 Proc. der theoretischen, das symmetri
($\beta\beta'$-) *Dibromcollidin*, $N\equiv[=C(CH_3)-CBr=C(CH_3)-CBr=C(CH$
in weifsen, perlmutterglänzenden Krystallbändern vom Schm
punkt 81° und vom Siedepunkt 262 bis 263° (fast unzers
726 mm Druck). Der Körper ist nicht in Wasser, schwer in
tem, leichter in heifsem Alkohol, sehr leicht in Aether, Be
Chloroform u. s. w. löslich. Er verdunstet langsam schon

---

[1]) Ber. 1887, 1343. — [2]) Hantzsch, JB. f. 1882, 493.

licher Temperatur, geht mit Wasserdämpfen leicht über
an und für sich fast geruchlos. Die Base ist eine schwache.
sich zwar schon in verdünnten Säuren, aber selbst aus
lzsaurer Lösung verflüchtigt sie sich beim Kochen lang-
us heifser, concentrirter, salzsaurer Lösung krystallisirt
rkalten das *Chlorhydrat*, $C_8H_9Br_2N.HCl$, in kleinen,
stark glänzenden Polyëdern aus. Dasselbe ist leicht lös-
Wasser, aber nicht zerfliefslich. Das trockene Salz disso-
ngsam schon bei 100°. Beim raschen Erhitzen sublimirt
weise und schmilzt dann unter Schäumen bei 202 bis
Aus der salzsauren Lösung fällt Brom ein gelbrothes
drat des *Dibromcollidindibromids*. Aus einer mäfsig con-
en, heifsen Lösung des Dibromcollidins fällt, nach Zusatz
tinchlorid, beim Erkalten das *Platindoppelsalz*, $(C_8H_9Br_2N$
$PtCl_4.2H_2O$, in schönen, orangegelben Nadeln aus, die
em Wasser in reichlicher Menge löslich sind und bei 120°
stallwasser verlieren. Das entwässerte Salz bleibt noch
° fest. *Dibromcollidindichromat*, $(C_8H_9Br_2N)_2.H_2Cr_2O_7$,
der salzsauren Lösung der Base in schönen Nadeln gefällt.
ilzt bei 146°, färbt sich am Lichte dunkel und wird durch
ies Wasser zersetzt. Das *Pikrat* fällt aus heifser, alko-
r Lösung der Base auf Zusatz von Pikrinsäure in dunkel-
flachen, bei 159 bis 160° schmelzenden, leicht in heifsem
, nicht in Wasser löslichen Prismen nieder. Das *Chlor-*
ellt gelbe, in Wasser schwer lösliche Nädelchen vor. Als
e mit Kaliumpermanganat (etwas mehr als 6 Mol.) in
0procentiger Lösung am Rückflufskühler im Wasserbade
wurde, war erst nach fünf Tagen die Oxydation beendigt.
lirung der entstandenen *ββ'-Dibrompyridintricarbonsäure*,
$_2H)_{2[\alpha\alpha']}Br_{2[\beta\beta']}(CO_2H)_{[\gamma]}$, wurde das Filtrat mit Salzsäure
ingedampft, das beim Erkalten ausgeschiedene, umkry-
te, saure Kaliumsalz (siehe unten), aus welchem Mineral-
die freie Säure nicht abscheiden, in Wasser gelöst, mit
trat versetzt und das ausfallende krystallinische, *saure*
lz mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem concentrir-
rate schied sich beim Erkalten die freie Säure mit 4 Mol-

Krystallwasser in platten, stark glänzenden Nadeln aus, we
beim raschen Erhitzen decrepitiren und beim langsamen Erwär
auf 105° das Wasser abgeben. Die Säure löst sich leicht in hei
Wasser, schwer in Alkohol, kaum in Aether. Sie schmeck
sammenziehend bitter und schmilzt im wasserfreien Zust
unter Zersetzung bei 204 bis 206°. Das oben erwähnte s
Kaliumsalz, $C_5Br_2N(CO_2H)_2CO_2K.C_5Br_2N(CO_2H)_3.6H_2O$,
büschelig gruppirte, glänzende, farblose Nadeln vor, die an
Luft bald verwittern, bei 110° rasch wasserfrei werden und
in heifsem Wasser leicht löslich sind. Das neutrale ***Kupfe***
$[C_5Br_2N(CO_2)_3]_2Cu_3.H_2O$, wird in gelinder Wärme aus der Lö
des sauren Kaliumsalzes durch essigsaures Kupfer als hellbl
mikrokrystallinisches Pulver abgeschieden. Das *Silbe*
$C_5Br_2N(CO_2Ag)_3.H_2O$, fällt aus der Lösung des neutralen Am
niumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat zunächst als amo
voluminöse Masse nieder, die aber sehr rasch in ein krys
nisches Pulver übergeht. Das Salz zersetzt sich beim Erh
sehr rasch unter Bildung einer äufserst voluminösen Rufsm
Das Blei- und das Quecksilbersalz sind nicht, das in Nadeln
scheinende Calciumsalz schwer, das Eisenoxydsalz leicht lö
Schwefelsaures Eisenoxydul erzeugt eine carminrothe Färb
Kochender Eisessig greift die Säure nicht an. Beim Erh
der letzteren für sich beginnt schon bei 165° ***ββ'-Dibrompyr***
$C_5H_3Br_{2[\beta\beta']}N$ (Schmelzpunkt 110 bis 111°), zu sublimiren. D
resultirt auch durch Destillation des sauren Kaliumsalzes
Säure mit Aetzkalk. Es ist identisch mit dem Dibrompy
von Hofmann[1]), wonach auch letzteres sicher[2]) das ββ'-De
ist. — Durch Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf
Dibromcollidin liefs sich ein ***Pentamethylpyridin*** nicht gewin
Bei mehrtägigem Erhitzen der gebromten Base mit übersc
sigem, wasserfreiem Natriumäthylat und Alkohol entstand ***ββ***
äthoxycollidin, $C_5N(CH_3)_3(OC_2H_5)_2$, dessen völlige Reingewinn
nicht gelang. Das Product siedete bei 217 bis 219° (720
Druck); es enthielt stets noch Brom. — Bei der Einwirkung

---

[1]) JB. f. 1879, 407. — [2]) Vgl. Weidel und Blau, JB. f. 1885, 81

f die symmetrische *Lutidindicarbonsäure*[1]), welche ziem-
ver und wenig glatt verläuft, entsteht *ββ'-Dibromlutidin*,
$)_{2[\alpha\alpha']}Br_{2[\beta\beta']}N$. Es ist dabei erforderlich, lutidindicar-
s Kalium mit der berechneten Menge Brom mehrere
auf 180° zu erhitzen, das Product mit Kalilauge und
a destilliren. Die gewonnene Base ähnelt sehr dem Di-
din im Aussehen und im Verhalten. Sie schmilzt aber
i 65° und ist viel leichter flüchtig als das Dibromcollidin.
roplatinat, $[C_5HBr_2(CH_3)_2N.HCl]_2.PtCl_4.2H_2O$, krystalli-
hönen Nadeln. — *Chinolinsäure* reagirt für sich oder in
Lösung mit etwa 2 Thln. Brom erst bei 120 bis 130°, wobei
m und ββ'-Dibrompyridin gebildet werden. — *Pyridinpenta-*
ire ergab mit Brom bei 170° ebenfalls ββ'-Dibrompyridin,
brompyridin, kein Bromadditionsproduct der Säure und
bromisonicotinsäure. — Wenn *Chinolinsäure* (1 Thl.) in
ncentrirter Natronlauge gelöst, dazu Jodkalium (2 Thle.)
gepulvertes Jod (3 Thle.) gefügt und die Mischung
unden auf 180 bis 200° erhitzt wird, so scheiden sich
raune, flache Nadeln von *Dijodoxypyridin*, $C_5H_2J_2(OH)N$,
e werden rasch mit concentrirter, kalter Natronlauge,
verdünnter Säure gewaschen, getrocknet und aus kochen-
essig umkrystallisirt. Der Körper ist kaum in Aether,
und Chloroform, sehr schwer in kochendem Wasser, am
n in siedendem Eisessig oder Amylalkohol löslich. Er
bei 257 bis 259° und zersetzt sich bei stärkerem Er-
st aber unverändert sublimirbar, wobei fast farblose
n resultiren. Nur concentrirte Schwefelsäure (50° B.)
auf. Wasser fällt die Verbindung wieder aus. Letztere
tlich saure Eigenschaften. Ammoniak und verdünnte
nehmen sie in der Hitze leicht und unverändert auf,
kalte, concentrirte Natronlauge dies, wegen der Unlös-
des *Natriumsalzes*, nicht thut. Letzteres, $C_5H_2J_2(ONa)N$
st in heifsem Wasser unter schwacher Zersetzung löslich
heint daraus beim Erkalten in fast farblosen, glänzenden

---

[1]) ...gelmann, JB. f. 1885, 1359.

Schuppen. Concentrirte Natronlauge fällt es selbst aus
dünnter Lösung aus. Das krystallinische Baryumsalz ist
schwer löslich. Das Silber-, Blei- und Quecksilbersalz bi
weiſse Niederschläge; das Kupfersalz fällt schmutziggrün
flockig aus. Dem Dijodoxypyridin kommt zufolge seiner Bil
wahrscheinlich die Constitution $C_5H_2(OH)_{[\alpha]}J_{2[\beta\beta']}N$ — *ββ'-D*
α-oxypyridin — zu.

S. Ruhemann[1]) berichtete über die Umwandlung der *C*
nensäure in *Pyridinderivate*[2]) und über die Constitution des *I*
dins. Er ging vom *Citronensäure-Aethyläther*[3]) aus, welcher d
Erhitzen mit etwas mehr als der berechneten Menge Ac
chlorid am Rückfluſskühler in *Acetylcitronensäure-Aethylä*
$(C_2H_5OOC-CH_2)_2C(OCOCH_3)CO_2C_2H_5$, übergeführt wu
Letzterer siedete bei 228° [Wislicenus[4]) gab 288° an] u
gewöhnlichem Druck und bei 214 resp. 228 bis 229° unte
resp. 100 mm Druck. Das specifische Gewicht betrug 1,1459
15°, bezogen auf Wasser von 15°. Bei schwachem Erwärmen
Körpers mit Phenylhydrazin entstand *Acetylphenylhydr*
$C_6H_5NH-NH(C_2H_3O)$, vom Schmelzpunkt 128°[5]). — Durch st
wässerige Ammoniaklösung wird der acetylirte Aether rasch
gefärbt und innerhalb einiger Tage vollständig in Lösung
bracht. Wird die erhaltene gelbrothe, fluorescirende Lö
verdampft, so scheidet sie Krystallblätter ab. Die Mutterl
hinterläſst beim Eindampfen eine zähe, schwarze Masse.
Krystalle bestehen aus dem Amide der Citrazinsäure[6]). Das *C*
sinamid, $C_6H_6N_2O_3$, hat stark saure, aber auch schwach basi
Eigenschaften. Es löst sich sehr leicht in Ammoniak und Alka
ferner in concentrirter Salzsäure schon in der Kälte, leichte
gelinder Wärme. Aus letzterer Lösung fällt Wasser es wi
aus. Zur völligen Reinigung krystallisirt man die Verbin
aus heiſsem Wasser um, welches es sehr schwer aufnimmt; d
resultiren schwach gefärbte, mikroskopische Krystalle. Die
dung des Citrazinamids erfolgt nach der Gleichung: $C_{14}H$

---

[1]) Ber. 1887, 799; Chem. Soc. J. 51, 403. — [2]) JB. f. 1884, 1161 (B
mann und Hofmann). — [3]) Conen, JB. f. 1879, 663. — [4]) Wislice
JB. f. 1864, 396. — [5]) Fischer, JB. f. 1877, 497. — [6]) JB. f. 1884, 11

$= 3C_2H_5OH + CH_3CONH_2 + H_2O + C_6H_6N_2O_3$.
ammoniakalischen Lösung des Amids fällen Calcium-
umchlorid die entsprechenden *Salze* des Citrazinamids
ch gefärbten Nadeln, welche aus Wasser umkrystallisirt
önnen. Das *Silbersalz* ist ein gelblichweifser, sehr
liger Niederschlag. Das *Baryumsalz* hat die Formel
$)_3)_2Ba.2H_2O$. Das Amid löst sich in concentrirter
äure in der Kälte unverändert auf. Auch bei vier- bis
iger Behandlung mit Jodmethyl und Methylalkohol bei
l keine Einwirkung statt. Die Destillation des Amids
staub lieferte ein Oel von deutlichem Pyridingeruche.
itzen des Amids mit concentrirter Salzsäure auf 200
trat völlige Zersetzung ein, während beim einfachen
Citrazinsäure, N≡[–C(OH)=CH–C(CO₂H)=CH–C(OH)=]
idin-p-carbonsäure[1]), entstand. Das Amid kann auch
Reactionsproducte von Ammoniak auf Acetylcitronen-
läther direct durch Zusatz von verdünnter Salzsäure ge-
erden. Da nun das Citrazinamid ein Pyridinderivat ist,
ier der Fall einer directen Umwandlung der Citronen-
ein Pyridinderivat bei gewöhnlicher Temperatur und
hem Druck, sowie ohne Zuhülfenahme von Condensations-
or. — Für das *Pyridin* leitet Derselbe aus der vor-
Untersuchung die Formel N=[–CH=CH–CH–CH=CH–]
ch der *Acetyläpfelsäureäther* und der *Diacetylweinsäure-*
ben mit Phenylhydrazin *Acetylphenylhydrazin*.

al und C. Strafser[2]) berichteten über Synthesen von
und *Piperidinderivaten*. Die *Diphenacylmalonsäure*[3]) und
nacylessigsäure[3]) liefern mit Ammoniak, je nach den
edingungen, *Pyridin-*, *Dihydropyridin-* und *Piperidinderi-*
iphenacylessigsäure giebt in der Kälte mit alkoholischem
nach einigen Tagen eine Abscheidung des *Ammo-*
s der *αα₁-Diphenyldihydropyridin-γ-carbonsäure*, gemäfs
hung: $C_6H_5-CO-CH_2-CH(CO_2H)-CH_2-CO-C_6H_5$

f. 1884, 1162. — [2]) Ber. 1887, 2756. — [3]) Paal und Kues, JB.
0.

$+ 2 NH_3 = NH = [-C(C_6H_5) = CH - CH(CO_2NH_4) - CH = C(C_6H$
$+ 2 H_2O$. Mineralsäuren zerlegen das Salz wieder in s
Componenten (Diphenacylessigsäure und Ammoniak). B
Schmelzen giebt das Salz zum gröfseren Theile, unter E
weichen von Ammoniak, $\alpha\alpha_1$ - *Diphenylpyridin - γ - carbonsä*
$N=[-C(C_6H_5)=CH-C(CO_2H)-CH=C(C_6H_5)-]$, während ein and
Theil desselben in basische Reductionsproducte übergeht.
Diphenacylmalonsäure und die Diphenacylessigsäure liefe
beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak direct die $\alpha\alpha_1$-
phenylpyridin-γ-carbonsäure in guter Ausbeute neben w
$\alpha\alpha_1$-Diphenylpiperidin-γ-carbonsäure, während sie mit Aethyla
Allylamin und Anilin beim Erhitzen im geschlossenen Rohre
170° keine Dihydropyridinderivate gaben, sondern in den be
ersten Fällen nur geringe Mengen von Diphenylpyridincar
säure. — Das rohe *Ammoniumsalz* der $\alpha\alpha_1$-*Diphenyldihydrop
din-γ-carbonsäure* bildet weifse, halbkugelförmig gruppirte Na
die sich an feuchter Luft allmählich zersetzen. Das Salz is
Wasser und in concentrirter Salzsäure leicht löslich. Aus
wässerigen Lösung fällt verdünnte Schwefelsäure die $\alpha\alpha_1$-
phenyldihydropyridin-γ-carbonsäure in weifsen, krystallinis
Flocken, die in frisch gefälltem Zustande leicht in concentri
Salzsäure löslich sind. Indessen geht die Säure rasch in
in concentrirter Salzsäure unlösliche Diphenacylessigsäure ü
Jenes Ammoniumsalz wird bei 240° schwach bräunlich
schmilzt bei 270° unter Abgabe von Ammoniak und Bildung f
Diphenylpyridin-γ-carbonsäure. Obiges Ammoniumsalz erz
mit Chlorbaryum einen weifsen, flockigen, in heifsem Wa
etwas löslichen Niederschlag, mit Silbernitrat eine weifse Fäll
die sich nach einiger Zeit schwärzt. — Die $\alpha\alpha_1$-*Diphenylpyri
γ-carbonsäure* wird am einfachsten durch halbstündiges Erhi
der Diphenacylmalonsäure oder Diphenacylessigsäure mit a
holischem Ammoniak auf 120° dargestellt. Zur Abscheidung
neuen Säure verdünnt man mit Wasser, setzt etwas Natronla
hinzu, verjagt Ammoniak und Alkohol, säuert stark mit verd
ter Schwefelsäure an und krystallisirt die in weifsen, kryst

Flocken ausfallende Säure aus siedendem Alkohol oder
um. Die $\alpha\alpha_1$-Diphenylpyridin-γ-carbonsäure löst sich
caustischen und kohlensauren Alkalien, sowie in con-
Mineralsäuren. Sie ist sehr schwer in Chloroform und
twas leichter in siedendem Alkohol oder Eisessig löslich,
bei 275° und ist unzersetzt sublimirbar. Salpetrige
cetylchlorid und Oxydationsmittel greifen sie nicht an.
oniumsalz der $\alpha\alpha_1$-Diphenylpyridin-γ-carbonsäure konnte
festem Zustande erhalten werden, da es beim Eindam-
wässerigen Lösung vollständig dissociirt, indem die
re in weifsen, krystallinischen Krusten hinterbleibt. Das
lz wird durch concentrirte Kalilauge ölig gefällt, er-
er bald krystallinisch. Das *Natriumsalz* verhält sich zu
rter Natronlauge ebenso. Es bildet langgestreckte, glän-
Alkohol und Wasser leicht lösliche Blätter. Das *Sil-*
$C_{18}H_{12}NO_2Ag$, ist ein weifser, ziemlich lichtbeständiger
lag, der sich in heifsem Wasser etwas löst. Das Baryum-,
und Zinksalz sind weifse, flockige Niederschläge. Das
z fällt hellgrün, das Eisenoxydulsalz schmutziggelb und
ltsalz rosenroth nieder. Das sehr unbeständige *Chlor-*
vird aus einer ätherischen Lösung der Säure durch
Salzsäuregas in krystallinischen Flocken gefällt. Das
bildet eine dunkelrothe, anscheinend amorphe Fällung,
urch Wasser zersetzt wird. Aus einer mäfsig concen-
ösung der Säure in Salzsäure schlägt Goldchlorid das
elsalz als gelbe, krystallinische Masse nieder, welche sich
r und Alkohol ziemlich schwer löst und nicht unzersetzt
llisirbar ist. Heifses Wasser oder Alkohol zerlegen das
in seine Componenten. Ein *Chloroplatinat* liefs sich nicht
. — Im Filtrate von obiger Ausfällung der $\alpha\alpha_1$-Diphenyl-
-carbonsäure durch verdünnte Schwefelsäure findet sich
Diphenylpiperidin-γ-carbonsäure vor. Man macht die
it mit kohlensaurem Natrium schwach alkalisch und fällt
lständig und vorsichtig mit verdünnter Essigsäure aus.
llende Säure wird getrocknet, mit etwas Chloroform oder
ausgekocht, sodann in mäfsig verdünnter, heifser Essig-

säure gelöst und die Lösung unter Ersatz des verdampfen
Wassers auf dem Wasserbade erhitzt. Es scheidet sich alda
bald die Säure in weifsen, krystallinischen Krusten ab.
nochmaliger Vornahme dieser Behandlungsweise resultirt sie
kleinen, weifsen, ziemlich gut ausgebildeten Krystallen, die
Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln
nicht, dagegen in freien und kohlensauren Alkalien, verdünn
Mineralsäuren und verdünnter Essigsäure leicht löslich sind.
Salze dieser Säure mit flüchtigen Säuren dissociiren beim E
dampfen der wässerigen Lösungen vollständig. Die Säure selbst
unzersetzt sublimirbar und schmilzt bei 339°. Das Kalium-
das Natriumsalz werden aus wässeriger Lösung durch überschüss
concentrirte Alkalilauge als Oele gefällt, die bald krystallini
erstarren. Das Baryumsalz ist ein weifser, flockiger, das Silb
salz ein weifser, schwerer, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag
Aus einer Lösung der $\alpha\alpha_1$-Diphenylpiperidin-γ-carbonsäure
verdünnter Salzsäure scheidet überschüssiges Natriumnitrit n
einiger Zeit *$\alpha\alpha_1$-Diphenylnitrosopiperidin-γ-carbonsäure*, C_5H
$(NO)(C_6H_5)_2CO_2H$, in schwach gelblichen, glänzenden Nädelc
aus, welche sich in Alkalien lösen und durch Säuren wieder
fällt werden. Die Säure löst sich auch leicht in Aether, Alko
und Eisessig. Sie sublimirt gröfstentheils unzersetzt und schm
bei 159°. Die Alkalisalze werden durch concentrirte Alkalilau
ölig gefällt. Das Calciumsalz der $\alpha\alpha_1$-Diphenylpyridin-γ-carb
säure giebt bei sehr starkem Erhitzen mit Aetzkalk (4 bis 5 Th
ein braunes Destillat, das in der Kälte erstarrt. Aus der Lös
des Rohproducts in verdünnter Salzsäure fällt Alkali *$\alpha\alpha_1$-*
phenylpyridin, $N=[-C(C_6H_5)=CH-CH-CH=C(C_6H_5)-]$, in weifs
verfilzten Nadeln, die leicht von Mineralsäuren und den üblic
organischen Lösungsmitteln aufgenommen werden, und aus v
dünntem Alkohol in langen, glänzenden Nadeln vom Schm
punkt 81 bis 82° krystallisiren. In hoher Temperatur destil
die Base unzersetzt. Eine Lösung derselben in verdünnter S
säure dissociirt beim Verdampfen zur Trockne fast vollstän
Aus einer mit stark concentrirter Platinchloridlösung versetz

g der Base in möglichst wenig concentrirter Salzsäure
ch Zusatz von 4 bis 5 Vol. absoluten Alkohols und dann
her bis zur beginnenden Trübung, in kurzer Zeit das
atinat, $(C_{17}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$, in langen, glänzenden,
rbigen, zu Drusen vereinigten Nadeln aus, die Krystall-
enthalten. Dieselben verwittern an der Luft und schmel-
h dem Trocknen bei 205°. Das *Chloraurat*, $C_{17}H_{13}N$
ıCl$_3$, fällt als gelber, krystallinischer Niederschlag aus.
ıeint aus verdünntem Alkohol in schönen, gelben, bei
202° schmelzenden Nadeln, die sehr schwer von Wasser,
ɔn Alkohol aufgenommen werden. Bei etwa zwölfstün-
rhitzen der Base mit Jodmethyl und etwas Methylalko-
100° entsteht das *Jodmethylat*, $C_{17}H_{13}N(CH_3J)$. Man
die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether und krystalli-
aus Wasser um. Der Körper löst sich leicht in heifsem
und Wasser, aus denen er in grofsen, weifsen, gefieder-
eln vom Schmelzpunkt 203° krystallisirt. Natronlauge
unverändert. — $\alpha\alpha_1$-*Diphenylpiperidin*, $NH=[-C(C_6H_5)$
$H_2-CH=C(C_6H_5)-]$, wurde durch Reduction des $\alpha\alpha_1$-Di-
ridins in alkoholischer Lösung mit dem Sieben- bis Acht-
er theoretischen Menge Natrium dargestellt. Man setzt
Vasser zu, säuert mit Salzsäure an, erhitzt zur Ver-
les Alkohols, filtrirt ein krystallinisches Nebenproduct
ht das Filtrat stark alkalisch, schüttelt es mit Aether
t des letzteren öligen Verdunstungsrückstand in Salz-
acht das Filtrat wieder alkalisch und zieht nochmals mit
aus. Letzterer hinterliefs jetzt beim Verdunsten das
$_1$-Diphenylpiperidin als gelbliches, dickes, schwach basisch
es Oel, welches sich schon unterhalb seines Siedepunktes
licher Menge verflüchtigte, aber erst in hoher Temperatur
ıwacher Zersetzung destillirte. Das *Chlorhydrat* löst sich
schwer in kaltem Wasser, aus welchem es in schönen,
Nadeln krystallisirt. Das *Gold-* und das *Platindoppelsalz*
s gelbe, bald erstarrende Oele nieder. Aus einer sauren
ler Base fällt salpetrigsaures Natrium die *Nitrosoverbindung*
e, halbfeste, nicht krystallisirende Masse aus. Das oben

erwähnte, krystallisirende Nebenproduct, welches bei der Da
lung des $\alpha\alpha_1$-Diphenylpiperidins manchmal in beträcht
Menge auftritt, erscheint aus Alkohol, welcher es ziemlich
löst, in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 310°. Der Körper
hält Stickstoff, ist aber nicht basisch.

R. Lepetit[1]) berichtete über *Pyridinderivate* aus *m-*
nitrobenzaldehyd, und zwar über Derivate des *m-Amidophenyllu*
dicarbonsäure-Aethyläthers, $C_6H_4(NH_2)_{[3]}-C_5N(CH_3)_2(CO_2C_2H$
Letzterer liefert durch Diazotirung u. s. w. leicht den *m-*
phenyllutidindicarbonsäure-Aethyläther, $(HO)C_6H_4-C_5N($
$(CO_2C_2H_5)_2$, welcher aus Benzol in weißen, bei 174° schme
den Nadeln krystallisirt. Aus dem *m-Diazophenyllutidindica*
säure-Aethyläther lassen sich mit Hülfe von aromatischen A
sehr leicht, von Phenolen schwerer, von Naphtolen wieder b
Azofarbstoffe gewinnen, und zwar aus salzsaurer Lösung.
besten charakterisirt ist von diesen der *Dimethylamidobenz*
azophenyllutidindicarbonsäure-Aethyläther, $(CH_3)_2NC_6H_4-N_2-$
$-C_5N(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2$, welcher aus Alkohol in flachen, f
rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 167° erscheint. — *β-Na*
m-azophenyllutidindicarbonsäure-Aethyläther, $(OH)_{[\beta]}C_{10}H_6-N_2-$
$-C_5N(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2$, krystallisirt aus Eisessig in feinen, s
glänzenden, mennigrothen, bei 152° schmelzenden Nädelche
m-Amidophenyllutidindicarbonsäure, $NH_2C_6H_4-C_5N(CH_3)_2(C$
läßt sich aus ihrem Aether leicht durch Verseifen mit alk
scher Kalilösung und vorsichtiges Ausfällen mit Salzsäur
winnen. Sie bildet kleine, weiße, in Wasser und Alkohol s
lösliche Nädelchen, vom Schmelzpunkt 238° (unter totaler
setzung). Die *Salze* sind sämmtlich in Wasser sehr leicht löslich.
m-Diazophenyllutidindicarbonsäure liefert mit Aminen und Phe
Azofarbstoffe, die den obigen, aus dem Aether der Säure er
nen, sehr ähneln und wie diese gegen Säuren wenig best
sind. Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes
Amidosäure resultirt *m-Monoamidophenyllutidin*, $NH_2C_6H_4-C$

[1]) Ber. 1887, 2397. — [2]) Dieser JB.: Aldehyde der aromatischen
(Verhalten der drei Nitrobenzaldehyde gegen Acetessigäther und
moniak.)

Dies erscheint aus Benzol in warzenförmigen Aggregaten
nelzpunkt 110°. Das sehr schwer lösliche, mikrokrystal-
gelbe *Pikrat* und das in glänzenden Nadeln krystallisi-
egen 160° sich zersetzende *Quecksilberdoppelsalz* sind
n Salzen charakteristisch. Das aus der Base durch Di-
u. s. w. erhaltene *m-Oxyphenyllutidin*, $(OH)C_6H_4{-}C_5H_2N$
ifst sich durch wiederholtes Lösen in Säuren, vorsichtiges
mit Alkali, Kochen mit Thierkohle und Krystallisiren
er rein gewinnen. Es bildet weifse, büschelig gruppirte,
schmelzende Krystalle. Der Körper hat basische und
tige Eigenschaften. Er giebt wohlcharakterisirte Salze
latin- und Quecksilberchlorid, im Gegensatze zum *m-Oxy-*
idindicarbonsäure-Aethyläther, *Doppelsalze*. — Bei der Con-
von *m-Monoamidophenyllutidin* mit Nitrobenzol, Glycerin
entrirter Schwefelsäure entsteht, neben viel humusartigen
n, *Lutidyl-Chinolyl*, $C_{16}H_{14}N_2$, dessen Reinigung ziemlich
ich ist. Am besten wird zu diesem Zwecke das Gold-
z mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Base stellt rhom-
he, glänzende, farblose, bei 107 bis 109° schmelzende
vor. Das *Chlorhydrat* und das *Nitrat* bilden weifse,
roplatinat orangefarbige, kleine, das *Chloraurat* lange,
, letzteres bei 214 bis 215° unter Zersetzung schmelzende

usz und A. Kekulé [1]) erhielten durch vier- bis fünf-
Erhitzen von *Methylchloroform* mit überschüssigem
am Rückflufskühler neben salzsaurem Piperidin ein
d — das *Orthoëssigpiperid*, *Orthopiperid* oder *Tripiperid*
säure, $CH_3{-}CH(C_5H_{10}N)_3$. Das ausgeschiedene Piperi-
ydrat wurde abfiltrirt und die Flüssigkeit im Vacuum
Das Orthopiperid der Essigsäure siedet unter etwa
)ruck bei 133 bis 134° und unter Luftdruck bei 261
Das *Chlorhydrat*, $CH_3{-}CH(C_5H_{10}N.HCl)_3$, ist krystalli-
n Aether unlöslich. Das *Chloroplatinat* erscheint aus
Vasser in goldgelben Blättchen. Jenes Tripiperid wird

1887, 3246.

weder durch Wasser bei 150°, noch auch durch tagelanges Ko
mit verdünnter Schwefelsäure merklich zersetzt. — *Chloro*
(Trichlorid der Ameisensäure) wirkt sehr langsam auf *Pipe*
ein. Man erhitzt mehrere Tage am Rückflufskühler und
stillirt das Filtrat. Das resultirende, relativ beständige *Hy*
$C_{16}H_{33}N_3O$, des *Orthoameisenpiperids*, $CH(C_5H_{10}N)_3$, siedet u
etwa 15 mm Druck bei 98°. — *Benzotrichlorid* reagirt sehr l
mit Piperidin. Schon nach einstündigem Erhitzen ist die
wirkung anscheinend beendigt. Ob das krystallisirende
actionsproduct das *Orthobenzpiperid* enthalte, bleibt noch zu
gründen.

Nach C. Stöhr[1]) ist die von Ihm[2]) durch Destillation
Strychnin mit Kalk als Hauptproduct erhaltene, leicht flüch
Base thatsächlich ein *Methylpyridin* (*Picolin*), und zwar
β-Derivat. Dasselbe resultirt in besserer Ausbeute als frü
wenn man den wässerigen Theil des Destillationsproducts
dem öligen abgiefst, ihn mit concentrirter Kalilauge (einige Cu
centimeter) versetzt, mit Aether ausschüttelt, diese Lösung
dem öligen Theile vereinigt, letzteren völlig in Aether löst,
Lösung die Base durch Salzsäure entzieht, aus der wässer
Schicht den gelösten Aether verjagt und dann mit Natronla
destillirt. Die übergegangene Base wurde, wie früher[2]), in s
saurer Lösung mit salpetrigsaurem Natrium behandelt,
Flüssigkeit, nach dem Ausschütteln mit Aether, mit Aetz
destillirt, das Destillat mit so viel Wasser versetzt, dafs die
völlig in Lösung ging, das Filtrat nochmals mit Kaliumhy
destillirt, aus dem Destillate die Base durch festes Aetzkali
geschieden, über solchem getrocknet und dann wiederholt fra
nirt destillirt. Bei der Oxydation der Base ergab sich
Nicotinsäure (Schmelzpunkt 227°). Die in das Quecksilbe
übergeführte und aus diesem wieder abgeschiedene Base sie
abweichend von den Angaben von Weidel (140,1°[3]), Zan
(144 bis 146°[4]) und Hesekiel (141,5 bis 143,5°[5]), bei 148 bis

---

[1]) Ber. 1887, 2727. — [2]) Dieser JB.: Alkaloïde. (Zur Kenntnifs
Strychnins). — [3]) JB. f. 1879, 657, 998. — [4]) JB. f. 1882, 498. — [5]) J
1885, 818.

fs ein starkes Lichtbrechungsvermögen und einen ziem-
len Geruch. Derselbe vermuthet, dafs das aus Acet-
d Glycerin erhaltene *β-Picolin* (*β-Methylpyridin* [1]) nicht
Das *Chloroplatinat* (+ H_2O) aus dem reinen β-Picolin
ie von Baeyer [2]) angegebenen Löslichkeitsverhältnisse.
ube's krystallographische Messungen ergaben für dieses
iau die von Groth [3]) erhaltenen Werthe. Das wasser-
lz schmilzt nicht bei 214°, wie Hesekiel [4]) angab, son-
i 195° unter Zersetzung. Das im Exsiccator völlig ge-
e Salz verliert bei 100° nicht mehr an Gewicht, wohl
vas bei 120°, wobei jedenfalls schon eine geringe Zer-
eintritt. Wird das wasserhaltige Salz sofort auf 120° er-
verliert es nicht 2,48 Proc. an Gewicht, wie Baeyer [2])
sondern 10,7 Proc., indem auch 1 Mol. Salzsäure ent-
Der Rückstand schmilzt jetzt bei 211 bis 212°. Das
ei krystallisirende *Chloraurat*, $C_6H_7N.HCl.AuCl_3$ [4]), fällt
ös, krystallinisch aus. Es löst sich ziemlich leicht in
salzsaurem Wasser, noch leichter in Alkohol, aus welchem
ibschen Nadeln vom Schmelzpunkt 182 bis 183° resultirt.
ecksilberdoppelsalz hat dieselbe Formel, $C_6H_7N.HCl$
$_2$ [5]), wie die entsprechenden Salze des α- und γ-Picolins [6])
it die von Hesekiel (a. a. O.) angegebene, $2(C_6H_7N.HCl)$
Entgegen den Aussagen des Letzteren [7]) entsteht dieses
mer bei genügendem Zusatze an Quecksilberchlorid, und
gröfserer Ueberschufs an Salzsäure zu vermeiden, weil
in dieser Säure sehr leicht löslich ist. Das Salz ist in
Wasser, in der Kälte fast nicht, in der Hitze schwer lös-
s schmilzt bei 139 bis 140°. Das auch in Alkohol leicht
Pikrat schmilzt bei 142 bis 143°. — Das *β-Methyl-
n*, welches durch Reduction des β-Picolins mit Alkohol
trium gewonnen wurde [8]) ist im Gegensatze zu Hese-

. f. 1882, 498; f. 1885, 818. — [2]) JB. f. 1869, 706. — [3]) Vgl. bei
daselbst. — [4]) JB. f. 1885, 819. — [5]) Vgl. Stöhr, diesen JB.:
. (Zur Kenntnifs des Strychnins). — [6]) JB. f. 1885, 817, 818. —
ıral-Dissertation. Hamburg 1886. — [8]) Vgl. Hesekiel, JB. f.
und [7]).

kiel's[1]) Angaben in Wasser nicht schwer, sondern sehr leicht, scheinend sogar in jedem Verhältnifs löslich. Das *Chlorhydrat* sehr leicht in Wasser und in Alkohol löslich. Es ist hygros pisch. Aus der möglichst concentrirten Lösung in absolu Alkohol wird es durch absoluten Aether in weifsen Nadeln geschieden.

A. Einhorn und A. Liebrecht[2]) beobachteten beim mischen äquimolekularer Mengen von *α-Picolin* und *Chloral* starke Erwärmung und die Bildung eines weifsen, krystallisi *Additionsproductes.* Letzteres ergab durch acht- bis zehnstünd Erhitzen, bei oder ohne Zusatz von Chlorzink, in offenen geschlossenen Gefässen das *ω-Trichlor-α-oxypropylpyridin*, NC $-CH_2-CH(OH)-CCl_3$, welches aus verdünntem Alkohol in schö sechsseitigen Tafeln vom Schmelzpunkt 86 bis 87° erscheint. Körper ist eine starke Base und giebt mit Säuren gut chara risirte *Salze.* Das *Chlorhydrat*, $C_8H_8NOCl_3.HCl$, wird aus solutem Alkohol in derben, langen, bei 201 bis 202° unter setzung schmelzenden Nadeln gewonnen. Beim Erhitzen Base mit alkoholischer Kalilauge entsteht *α-Pyridylacrylsä* $NC_5H_4-CH=CH-CO_2H$, indem einerseits Wasser austritt andererseits die Gruppe CCl_3 in Carboxyl übergeführt w Fügt man nun überschüssige Salzsäure hinzu, verdampft Trockne und krystallisirt aus absolutem Alkohol um, so wer weifse Krystalle vom Schmelzpunkt 220° (unter Zersetzung) erha welche das *Chlorhydrat*, $C_8H_7NO_2.HCl$, der Säure vorstellen

Th. Liweh[3]) machte Bemerkungen über das *Chloropla* des *$\alpha\alpha_1$-Dimethylpyridins.* Er bestätigte die von Groth statirte Isomorphie der *Chloroplatinate* des *$\alpha\alpha_1$-Lutidins*[4]) des synthetischen *Picolins*[5]), welches letztere mit dem *β-Pic* identisch ist[6]). An einem Krystalle des ersteren Salzes be achtete Liweh die Combinationen $\infty P \infty_{(a)}$, $\infty P_{(m)}$, ∞P $OP_{(c)}$, $P\infty_{(d)}$, $-2P2_{(x)}$ und $+2P2_{(y)}$, sowie die Winkel

---

[1]) Vgl. Hesekiel, JB. f. 1885, 819 und Inaugural-Dissertation. burg 1886. — [2]) Ber. 1887, 1592. — [3]) Daselbst, S. 66. — [4]) Vgl. Roth Lange, JB. f. 1886, 769. — [5]) Vgl. Baeyer, JB. f. 1869, 706. — [6]) Hesekiel, JB. f. 1885, 818.

1', $a:c = 81^0 57'$, $a:x = 61^0 45'$, $y:x = 48^0 18'$ und $y:d$
26'. Diese Winkelangaben stimmen sehr nahe zu den von
und von Hjortdahl für die Chloroplatinate des $\alpha\alpha_1$-
[1]) und des synthetischen Picolins [2]), sowie des β-Picolins [3])
enen Werthen.

Lunge und J. Rosenberg [4]) haben die *Lutidine*, C_7H_9N,
inkohlentheers einer näheren Untersuchung unterworfen.
gangsmaterial diente die sogenannte „*Reinigungssäure*"
lieerdestillerie. Die Säure (20 Liter) wurde mit 3 bis
Wasser verdünnt, nach mehreren Tagen filtrirt, eingeengt,
tronlauge übersättigt, die abgeschiedene Oelschicht ab-
, mit Wasserdampf destillirt, aus dem Destillate das Oel
abgetrennt, dies über Aetzkali vollständig getrocknet und
fractionirt destillirt. Namentlich geschah die Fractioni-
sehr sorgfältiger Weise bei den zwischen 138 bis 170°
enden, die Lutidine enthaltenden Antheilen, wodurch be-
reichliche Mengen Destillat bei 141 bis 144°, 153 bis 156°
bis 166° resultirten. — Bei den Versuchen zur Abschei-
nes Lutidins aus der Fraction 141 bis 144° nach der
von Ladenburg und Roth [5]), mit Hülfe von Queck-
lorid aus salzsaurer Lösung, wurde die folgende Vorschrift
geeignetste erkannt. 1 Vol. jener Fraction wird mit
Vol. verdünnter Salzsäure und 1 Vol. einer concentrirten
von Quecksilberchlorid versetzt. Das erst bei längerem
in weifsen Blättchen ausfallende *Quecksilberchloriddoppel-*
milzt nach dem Umkrystallisiren aus kaltem Wasser bei
183° [6]). Es löst sich in kaltem und noch leichter in
Wasser. Das aus diesem Doppelsalze abgeschiedene
zeigte alle Eigenschaften des $\alpha\alpha_1$-*Dimethylpyridins* (Siede-
42 bis 143°) von Ladenburg und Roth [7]). Der Siede-
vurde zu 142° (corrigirt) bestimmt. Bei der Oxydation
die *Dipicolinsäure* (*Pyridindicarbonsäure* vom Schmelz-

---

1. Roth und Lange, JB. f. 1886, 769. — [2]) Vgl. Baeyer, JB.
06. — [3]) Vgl. Hesekiel, JB. f. 1885, 818. — [4]) Ber. 1887, 127. —
1885, 822, 823. — [6]) Nach Ladenburg und Roth a. a. O. bei
[7]) JB. f. 1885, 823.

punkt 224 bis 225° [1]). Diese löste sich in Wasser und Alk in der Kälte nicht leicht, in der Hitze aber leicht. — Die Frac 153 bis 156° wurde nach dem von Ladenburg und Ro für die Fraction 158 bis 160° befolgten Verfahren ebenfalls ein *Lutidin* verarbeitet. Dabei fanden Lunge und Rosenb die folgende Vorschrift am geeignetsten. 1 Vol. jener Frac wird mit 1 Vol. nicht allzu concentrirter Salzsäure und mi viel Quecksilberchloridlösung versetzt, bis keine Fällung n entsteht. Den Niederschlag wäscht man mit kaltem und löst danach in siedendem Wasser. Die beim Erkalten ausfaller feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln lieferten durch n maliges Umkrystallisiren das von Ladenburg und Roth [1]) schriebene *Quecksilberchloriddoppelsalz* (Schmelzpunkt 130°) *αγ-Lutidins* (corrigirter Siedepunkt 156 bis 157°). Auch die Base zeigte alle Eigenschaften des *αγ-Dimethylpyridins* (*αγ*-L dins) von Ladenburg und Roth [2]) und lieferte bei der Oxyda ebenfalls die *αγ-Pyridindicarbonsäure* (*α-Lutidinsäure*, vom Schm punkt 235° [3]). Diese Säure ergab sich auch durch Oxyda der mit einander vereinigten Fractionen 150 bis 160° und bis 170°. Die Identität der auf verschiedene Weise erhalte Säuren erstreckte sich indessen nicht auf das äufsere Auss (glänzende Schuppen resp. mattes, krystallinisches Pulver) auf den Schmelzpunkt (235° resp. 223° corrigirt), obgleich anderen Charaktere, sowie die untersuchten *Salze* [3]) (*Calci* *Kupfer*- und *Bleisalz*) identisch befunden wurden. Auch Verhalten der Säuren beim Erhitzen [3]) war ein völlig gleiches Die Fraction 162 bis 166° gab mit Hülfe der Fällung d Quecksilberchlorid kein einheitliches Product. Bei der Oxyda der von 150 bis 160° und der von 160 bis 170° übergegange Basen des Steinkohlentheers mit übermangansaurem Kalium, der Vorschrift von Weidel und Herzig [4]) für die Oxyda von Thierölbasen, und bei der Isolirung der gebildeten Sä nach den Angaben der Letzteren ergab sich im ersteren I

---

[1]) JB. f. 1885, 823. — [2]) Daselbst, S. 823 u. 826. — [3]) Daselbst, S. — [4]) JB. f. 1880, 1127; f. 1885, 1421.

inge, im zweiten eine bessere Ausbeute an *α γ-Lutidinsäure* *cinchomeronsäure* (Schmelzpunkt 230°). Das Entstehen teren deutet auf das Vorhandensein eines *αβ-Lutidins* *imethylpyridins*) im Steinkohlentheer hin. — Ein *Aethyl-* konnte, entgegen den Angaben von Oechsner de k[1]), wenigstens in diesem Theermuster, nicht nach- werden. Möglicherweise hatte übrigens Diesem nicht ylpyridin, sondern das *αγ*-Dimethylpyridin vorgelegen, der Siedepunkt hindeuten würde.

Conrad und W. Epstein[2]) stellten *Lutidinderivate* aus *licarbonsäure*[3]) her. Während *Lutidon*[3]) von den meisten nsmitteln nicht angegriffen wird, läſst es sich durch ion mit Zinkstaub reduciren. Zur Ausführung dieser n wurde die Lutidondicarbonsäure mit 12 Thln. Zink- ei schwacher Rothgluth destillirt und das Destillat in e aufgefangen. Die übergegangene Base war *αα$_1$-Lutidin* *ethylpyridin*[4]). Das *Chloroplatinat*, $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$, eren erscheint aus heiſsem Wasser in compacten, sechs- wasserfreien, orangerothen Prismen vom Schmelzpunkt Diese Schmelztemperatur wurde bei langsamem Erhitzen , während sie sich bei etwas rascherer Wärmezufuhr zu ab, welchen letzteren Schmelzpunkt Epstein[6]) früher en hatte. Die völlig reine Base selbst siedete bei 144 [6]) und nicht, wie Roth und Lange[6]) gefunden hatten, (Der Schmelzpunkt der *αα-Pyridindicarbonsäure* wurde bis 238° und in seltenen Fällen auch zu 231° bestimmt, aber zu 226°[8]). Das *Pikrat*[9]) des Lutidins fällt aus er Flüssigkeit krystallinisch aus; es schmilzt bei 159°. *ecksilberchloriddoppelsalz*[10]) erscheint aus siedendem in prismatischen, bei 186° schmelzenden Krystallen. —

f. 1884, 655. — [2]) Ber. 1887, 162. — [3]) Conrad und Guthzeit, .: Säuren der Fettreihe (Ber. 20, 154). — [4]) JB. f. 1885, 820, 823,); f. 1886, 769. — [5]) JB. f. 1886, 770. — [6]) JB. f. 1885, 821, 1356. er Stelle steht Ebstein statt Epstein! (*B.*) — [7]) JB. f. 1886, auch JB. f. 1885, 823. — [8]) JB. f. 1885, 823. — [9]) Daselbst, S. 821. elbst, S. 817, 822.

Monochlorlutidindicarbonsäure, $C_5ClN(CH_3)_2(CO_2H)_2$, wurde du
Erhitzen von Lutidondicarbonsäure mit 3 Thln. Phosphorpen
chlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 140° bis zum Aufhö
der Entwickelung von Salzsäure erhalten. Sie destillirten
Hauptmenge des Phosphoroxychlorides ab, versetzten den Rü
stand mit Wasser, dampften das Filtrat ein, prefsten die beim
kalten erstarrte Masse ab und krystallisirten sie wiederholt
heifsem Wasser um. Die Säure ergab sich so in weifsen, p
matischen, bei 217° braun werdenden und bei 224° schmelzen
Krystallen. — Wenn man bei 120° getrocknetes *Lutido*
(20 g) mit Phosphorpentachlorid (35 g) und etwas Phosph
oxychlorid auf 140° erhitzt, bis keine Salzsäure mehr e
weicht, das Phosphoroxychlorid abdestillirt, den Rückstand
Wasser behandelt, das Filtrat mit Kalilauge versetzt, mit Aet
auszieht, diesen Extract verdunstet und nun mit Wasserda
destillirt, so geht *Monochlorlutidin*, $C_5H_2ClN(CH_3)_2$, als farbl
Oel (17,8 g) über. Dasselbe siedet nach dem Trocknen ü
festem Aetzkali unzersetzt bei 178° und zeigt bei 17° das sp
fische Gewicht 1,105. Es löst sich schwer in Wasser. Der
ruch ist ähnlich demjenigen des Lutidins, aber unangeneh
Das *Chlorhydrat* krystallisirt in feinen Nadeln und giebt
Platinchlorid einen orangegelben, krystallinischen Niedersc
des *Chloroplatinats*, $(C_7H_8ClN.HCl)_2.PtCl_4$, welches letztere
bei 225° zersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Das anfangs ö
Chloraurat erstarrt allmählich zu einer hellgelben, krystall
schen Masse. Das schwer lösliche *Quecksilberchloriddoppel*
schmilzt bei 155° und läfst sich aus heifsem Wasser umkryst
siren. Die in Wasser suspendirte Base giebt mit salpetersau
Silber einen weifsen, in heifsem Wasser löslichen Niedersch
mit Pikrinsäure ein gelbes, flockiges Pikrat, welches durch
krystallisiren feine, bei 150 bis 156° schmelzende Nädelchen
fert. Das *Dichromat* stellt orangefarbige, bei 140° schwarz
dende Krystalle vor. Das *Kupfersalz* ist ein blauer Niedersch
Beim Erhitzen mit alkoholischer Natriumlösung auf 150 bis

[1]) Conrad und Guthzeit a. a. O.

ie Base ein farbloses, bei 217° siedendes Oel (*Aethoxy-*). — *Phenylamidolutidin*, $C_5H_2N(NHC_6H_5)(CH_3)_2$, wird
instündiges Erhitzen von Chlorlutidin (1 Mol.) und Anilin
in geschlossenem Rohre auf 195°, Lösen in Wasser und
von Natronlauge erhalten. Die Base erstarrt zu einer
krystallinischen Masse, siedet unzersetzt bei 335 bis 338°
milzt bei 150°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether
dünnten Säuren. Die Lösung in concentrirter Schwefel-
giebt mit einer Spur Salpetersäure eine blutrothe, auf
von Wasser oder mehr Salpetersäure wieder verschwindende
g. Aus salzsaurer Lösung der Base fällt Platinchlorid feine,
e, bei 209° unter Zersetzung völlig schmelzende Nädelchen.
Ladenburg[1]) hat das *Styrol der Pyridinreihe* dargestellt,
Er ein Gemisch von *Pyridin* und *Aethylen* durch glühende
leitete. Die Ausbeute war eine wenig befriedigende, in-
eben unverändertem Pyridin erhebliche Mengen hoch-
er Körper auftraten, die nicht näher untersucht worden
Das Styrol der Pyridinreihe oder *α-Vinylpyridin* bildete
hr zahlreichen Rectificationen in noch nicht ganz reinem
e eine farblose, süfslich riechende, bei etwa 160° siedende
keit. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium
dasselbe fast nur Picolinsäure. Die Reduction der Base
rium und Alkohol ergab ein Aethylpiperidin, $C_7H_{15}N$, zu
Isolirung das Nitrosoamin dargestellt und dieses mit Salz-
erlegt wurde. Die freie Base löste sich schwer in Wasser,
den Geruch der Piperidinbasen und siedete bei 140
°. Demzufolge lag *α-Aethylpiperidin* (Siedepunkt 142
°[2]) vor. Das *Chloroplatinat*, $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$, zeigte
hmelz- resp. Zersetzungspunkt 178°[2]).
Schultz[3]) hat nach der Methode von Ladenburg[4])
these monoalkylirter Pyridinbasen *dialkylirte Pyridinbasen*
ellt. — *α*-Picolin vom Siedepunkt 128 bis 134° (4 Thle.)
mit Aethyljodid (7 Thln.) längere Zeit stehen gelassen,

---

er. 1887, 1643. — [2]) Vgl. JB. f. 1884, 1365 (hier γ-Aethylpiperidin
; f. 1885, 828. — [3]) Ber. 1887, 2720. — [4]) JB. f. 1883, 669; f. 1884,

das krystallinisch gewordene Gemisch (*α-Picolinjodäthy*
1 bis $1^1/_2$ Stunden auf 280 bis 300° erhitzt, das harzige
actionsproduct mit Wasser und Salzsäure destillirt, der Rü
stand mit Kalilauge und Thierkohle destillirt, die übergegang
Base abgehoben, die rückständige wässerige Schicht mit S
säure stark eingedampft und eine weitere Portion Base du
Kalilauge abgeschieden. Bei der sehr häufig wiederhol
fractionirten Destillation der über Aetzkali getrockneten R
basen (Siedepunkt 100 bis 200°) ergaben sich schliefslich, ne
anderen Fractionen, eine bei 158 bis 163° und eine bei
bis 174° siedende, von welchen beiden die letztere die gröfs
war. Das bei 158 bis 163° übergegangene Product erwies
als *α-Methyl-α'-äthylpyridin* (*$\alpha\alpha'$-Collidin*), $C_8H_{11}N$, das bei
bis 174° aufgefangene als *α-Methyl-γ-äthylpyridin* (*$\alpha\gamma$-Collid*
$C_8H_{11}N$. Ersteres bildet ein farbloses, aromatisch und süfs
riechendes Oel, welches in feuchtem Zustande alkalisch rea
an der Luft leicht Wasser anzieht, in Wasser ziemlich sch
löslich ist und leicht mit Wasserdampf übergeht. Mineralsäu
nehmen die Base leicht auf, wobei die *Salze* entstehen. D
zerfliefsen an der Luft. Das *Chloroplatinat*, $(C_8H_{11}N.HCl)_2.Pt$
erscheint aus salzsäurehaltigem Wasser in tafelförmigen, trikli
schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser, fast nicht in Alk
und Aether löslichen Krystallen, welche nach dem Trocknen
110° bei 173 bis 174° schmelzen. Das ölig ausfallende *Chlorau*
$C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$, krystallisirt aus verdünnter, salzsa
Lösung in schönen, gelben, schwer in Wasser, leicht in Aet
alkohol löslichen Nadeln. Die Lösungen scheiden leicht met
sches Gold ab. Das im Exsiccator lange Zeit getrocknete
schmilzt bei 110°. Bei der Reduction des $\alpha\alpha'$-Collidins
Natrium in heifser, absolut alkoholischer Lösung entsteht *α-Met*
α'-äthylhexahydropyridin (*$\alpha\alpha'$-Copellidin*), $C_8H_{17}N$, zu dessen
lirung man nach dem Erkalten mit Wasser zersetzt, destillirt,
Uebergegangene mit Salzsäure neutralisirt, zur Trockne verdam
aus der gelblichweissen, feucht bleibenden Krystallmasse
Hülfe von Kaliumnitrit die *Nitrosoverbindung* — ein angen
riechendes, braunes Oel — darstellt, diese mit Salzsäure

as resultirende, salzsaure Copellidin mit Kali zerlegt, Base über festem Aetzkali trocknet und fractionirt . Das bei 147 bis 151° siedende Product bildete ein , stark alkalisch reagirendes Oel. Es ist eine secundäre, ige Base. Ihr Geruch ist der für die Piperidinbasen ristische, stechend ammoniakalische. Die Base raucht an der Luft. Ihr *Chlorhydrat*, $C_8H_{17}N.HCl$, stellt zierliche, wenig hygroskopische, sehr leicht in Wasser hol lösliche Nadeln vor. Das *Chloroplatinat* und *Chlor-* efsen sich nicht darstellen. Dafs die obige, bei 158 siedende Base thatsächlich vorwiegend aus αα'-Collidin ergab sich durch die Oxydation, bei welcher die αα'-icarbonsäure [1]) (Schmelzpunkt 226°) erhalten wurde. Die n wurde mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat rocentiger, wässeriger, siedender Lösung ausgeführt. — e, bei 169 bis 174° siedende Base — *α-Methyl-γ-äthyl-* (*αγ-Collidin*), $C_8H_{11}N$ — glich dem αα'-Collidin sehr in eren Eigenschaften und im allgemeinen chemischen Ver- Das *Chloroplatinat*, $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$, bildet schön e, tafelförmige Krystalle und gleicht dem Salze der e sehr im äufseren Habitus sowie in den Löslichkeits- issen. Nach dem Trocknen bei 110° schmilzt es bei 190°. s *Chloraurat*, $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$, ähnelt sehr demjenigen Base; es ist schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, cht in Alkohol und Aether löslich. Die schön gelben werden nach dem Trocknen im Exsiccator bei 83° weich melzen bei 90°. Bei der Reduction u. s. w. der αγ-Base beim αα'-Derivate angegebenen Weise resultirte das *llidin* oder *α-Methyl-γ-äthylhexahydropyridin*, $C_8H_{17}N$, depunkt 155 bis 160°. Dieses bildet ein farbloses, stark reagirendes, ähnlich der entsprechenden αα'-Base es Oel und ist gleichfalls eine einwerthige, secundäre Das in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche *Chlor-* $C_8H_{17}N.HCl$, ist weifs, wenig hygroskopisch. *Gold-* und

. f. 1885, 823.

Platindoppelsalze konnten auch hier nicht erhalten werden. [...] das obige, bei 169 bis 174° siedende Collidin mit einer z[...] procentigen Lösung von übermangansaurem Kalium in der H[...] oder in der Kälte oxydirt, das farblose, alkalische Filtrat [...] mit Schwefelsäure neutralisirt, stark eingeengt, mit Alkohol [...] fällt, das nunmehrige Filtrat eingedampft, mit Silbernitrat ge[...] der voluminöse Niederschlag, welcher bei längerem Stehen [...] stallinisch wurde, in der Kälte mit Schwefelwasserstoff zerlegt, [...] neue Filtrat stark eingedampft und die sich ausscheidenden [...] stalle wiederholt aus Wasser umkrystallisirt wurden, resul[...] ein fein krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver. Di[...] schmolz nach dem Trocknen bei 110° und zeigte die Zusamm[...] setzung einer Pyridindicarbonsäure, $C_5H_3N(CO_2H)_2$. Sch[...] erachtet, dafs ein Gemisch von *αα'*- und *αγ-Pyridindicarbonsäu*[...] (Schmelzpunkt 235°) vorgelegen habe. Die völlige Reindarstell[...] der letzteren Säure konnte wegen Materialmangels nicht du[...] geführt werden.

E. Dürkopf[2]) hat das *Aldehydcollidin*, $C_8H_{11}N$ [3]), mit gr[...] Leichtigkeit durch Erhitzen von *Aldehydammoniak* mit *Ald*[...] darzustellen vermocht, und erwartet Er in analoger W[...] viele Pyridin- und Chinolinbasen aus anderen Aldehyden erha[...] zu können. — Auch durch Einwirkung von Aldehydammo[...] auf *Aceton* resultirten stickstoffhaltige Producte, wahrschein[...] *hydrirte Pyridinbasen*. — Derselbe und M. Schlaugk[4]) ha[...] die Untersuchungen des Ersteren[5]) über die Constitution [...] *Aldehydcollidins* fortgesetzt, welches damals fälschlich als α-Ae[...] γ-methylpyridin angesehen worden war. Die bei der gemäfsi[...] Oxydation der Base nach der früher angewendeten Methode [...] stehende *Methylpyridinmonocarbonsäure* liefert bei der Destilla[...] mit Aetzkalk nicht das erwartete γ-, sondern *α-Picolin* (*α-Me*[...] *pyridin*), $C_5H_4N(CH_3)$, vom Siedepunkt 128° [6]), dessen *Quecksi*[...] *chloriddoppelsalz*, $C_6H_7N.HCl.2HgCl_2$, bei 154° schmilzt [6]).

Nach J. Plöchl[7]) erhält man durch Einwirkung von *A*[...]

---

[1]) JB. f. 1885, 824. — [2]) Ber. 1887, 444. — [3]) JB. f. 1885, 83[...] [4]) Ber. 1887, 1660. — [5]) JB. f. 1885, 836 [dort steht β-γ-! (*B.*)]. — [6]) J[...] 1885, 817. — [7]) Ber. 1887, 722.

Ketonen, *Aldehyd-* und *Ketonsäuren* auf concentrirte Sal-ng in höherer Temperatur *Pyridinderivate. Paraldehyd ionaldehyd* lieferten derart *Collidin*, $C_8H_{11}N$, resp. *Parvolin*, und zwar im ersteren Falle in schlechter, im anderen guter Ausbeute. Nebenher traten alkylirte Amine auf.

Wellmann[1]) machte eine vorläufige Mittheilung über *peridin*, $C_5H_{10}N-C_6H_5$, welches in nicht unbeträcht-enge nach der Gleichung $C_6H_5Br + 2C_5H_{10}NH = C_6H_5 + C_5H_{10}NH.HBr$ (Piperidinbromhydrat) entsteht, n *Brom-* oder *Jodbenzol* mit 3 Mol. *Piperidin* mehrere in geschlossenem Rohre auf 250 bis 270° erhitzt. Das kalten auskrystallisirende Halogenhydrat des Piperidins bfiltrirt und abgesaugt, die Flüssigkeit destillirt, um und Halogenbenzol fortzutreiben, der Rückstand in ver-Salzsäure gelöst, mit Wasserdampf behandelt, das Zu-iebene mit Alkali versetzt und das sich abscheidende Oel sserdämpfen übergetrieben, wobei es sich völlig farblos Aus dem mit Salzsäure angesäuerten und eingedampften e fällte Platinchlorid bald das *Chloroplatinat* in langen Die Base ist wenig schwerer als Wasser, riecht schwach g und reagirt stark alkalisch. — Viel leichter wirken atischen Nitrohalogenderivate auf *Piperidin* ein. *o-p-Di-rbenzol* erzeugt in der Kälte sofort und unter heftiger daraus *Dinitrophenylpiperidin*, welches nach dem Waschen ser aus Alkohol in orangefarbigen Nadeln mit schwach Reflex und vom Schmelzpunkt 92° krystallisirt. — In Weise liefert *p-Dichlornitrobenzol* mit *Piperidin* eine in rothen, bei 51° schmelzenden Blättchen krystallisirende ing, welche wahrscheinlich *Monochlornitrophenylpiperidin -Monochlornitrobenzol* (1 Mol.) giebt beim Erhitzen unter s mit Piperidin (2 Mol.) auf 120° rasch eine Ausschei-n salzsaurem Piperidin. Das Reactionsproduct wird mit oncentrirter Salzsäure behandelt, das Filtrat mit Ammo-fällt und der gelbe, krystallinische Niederschlag aus

. 1887, 680.

heifsem Alkohol einmal umkrystallisirt. Es resultirt alsdann reine *Mononitrophenylpiperidin*, $C_5H_{10}NC_6H_4(NO_2)$, in sehr gro gelben, bei 105° schmelzenden Blättern. Aus der salzsa Lösung desselben fällt Platinchlorid das krystallinische *Ch platinat*, $[C_5H_{10}NC_6H_4(NO_2).HCl]_2.PtCl_4$. Die Reduction d Base durch kurzes Erhitzen mit Zinnchlorür und Salzsäure fert das gut krystallisirende, schwer lösliche *Zinnchlorürdo salz* des *Monoamidophenylpiperidins*. Aus der vom Zinn befr und dann stark eingedampften Lösung scheidet sich das *saure Monoamidophenylpiperidin*, $C_5H_{10}NC_6H_4NH_2.2HCl.H_2$ sehr grofsen, farblosen, anscheinend rhombischen Krystallen Das aus der Lösung dieses Salzes durch Alkali als Oel gefällte und dann mit Aether aufgenommene *Monoamidoph piperidin* hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers als stra krystallinische, bei 40° schmelzende Masse. Bei der Behand dieser Base mit Aethylnitrit scheint obiges *Phenylpiperidi* entstehen.

Amine der aromatischen Reihe.

a) Eigentliche Amine.

R. Hirsch[1]) erhielt durch allmähliches Zersetzen einer Misc von *Monoamidophenolsulfosäure* (1 Thl.), Salzsäure (2 Thln.) Wasser (40 Thln.) mit Chlorkalklösung eine fast völlig klare, gelbe Flüssigkeit, in welcher Er auf Grund der angestellten Rea nen die Gegenwart von *Chinonchlorimidsulfosäure* annimmt, ob letztere sich nicht daraus isoliren liefs. Schwefelwasserstoff sch aus der Lösung ein Gemisch von Schwefel und Amidophenolfs säure ab. Die mit einer geringen Menge eines Phenols vers und dann alkalisch gemachte Lösung der Chinonchlorimidsulfos zeigte eine tief indigblaue Färbung. Sie färbte thierische

---

[1]) Ber. 1887, 1569.

e Fasern nicht. — Derselbe hat ferner das *Acetanilid-* *p-Monoamidodimethylanilinchlorid*, $C_6H_4=[-N(Cl)-N$ –], *p-Monoamidosulfosäurechlorid* (*Sulfanilsäurechlorid*), *säurechlorid* und *m-Monoamidobenzoësäurechlorid* in Form ngen erhalten und durch Farbenreactionen nach- — Dem *p-Nitrosodimethylanilin* legt Hirsch, ebenso ischer und E. Hepp[2]), die Constitutionsformel C_6H_4 $N(CH_3)_2$–] bei.

inner[3]) berichtete weiter[4]) über *Pyrimidine*. — Das [5]) früher aus dem Additionsproducte von Brom und *hyloxypyrimidin* durch Kochen mit Alkohol er- *Bromderivat* vom Schmelzpunkt 260° hat nicht die gebene Formel $C_{11}H_9N_2Br$, sondern vielmehr die Zu- tzung $C_{11}H_9N_2BrO$ und die Constitution $C_6H_5C\equiv[=N$ $CBr-C(CH_3)=N-]$ (*Phenylmethylbromoxypyrimidin*). — centrirte, wässerige Lösung von *Dimethyloxypyrimidin*, $N-C(OH)=CH-C(CH_3)=N-]$ [6]), scheidet auf langsamen n Brom farblose Nadeln des ziemlich leicht in Wasser, Alkohol löslichen *Bromhydrats* von *Dimethylbromoxy-*, $CH_3C\equiv[=N-C(OH)=CBr-C(CH_3)=N-]$, ab. Dieses Salz ch von 250° an und zersetzt sich in viel höherer Tempe- e zu schmelzen. — *Aethylmethylbromoxypyrimidin*, C_2H_5C $OH)=CBr-C(CH_3)=N-]$, wurde durch Versetzen einer n Lösung von *Aethylmethyloxypyrimidin* [6]) mit Brom, bis färbung mehr erfolgte, Zusatz von Ammoniak und Ver- in farblosen, ziemlich schwer in Wasser löslichen Nadeln nelzpunkt 194 bis 195° gewonnen. Aus seiner alko- Lösung fällt alkoholische Kalilösung lange, weiſse Nadeln asser sehr leicht, in Alkohol schwerer löslichen *Kalium-* $H_8BrKN_2O.H_2O$. — Alkoholisches Ammoniak führt das *thylchlorpyrimidin*, $C_{11}H_9N_2Cl$ [7]), bei 15- bis 20 stündigem auf 150 bis 160° in *Phenylmethylamidopyrimidin*,

f. 1886, 774. — [2]) Dieser JB. S. 862 ff. — [3]) Ber. 1887, 2361. — 84, 596; f. 1885, 838, 840. — [5]) JB. f. 1885, 841. — [6]) Daselbst. . 1884, 596; f. 1885, 839, 842.

$C_{11}H_9N_2(NH_2)$, über, welches aus einem Gemische von B
und Ligroïn in Blättern oder Prismen vom Schmelzpunkt
krystallisirt. Aufserdem entsteht Salmiak. Das Amid ist
in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und B
löslich. Sein *Chlorhydrat* bildet leicht lösliche, bei 270°
Zersetzung schmelzende Prismen, das *Jodhydrat* gelbe, s
in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Wasser lösliche Pr
vom Schmelzpunkt 190 bis 200° (Zersetzung). Das *Chloropla*
$(C_{11}H_{11}N_3.HCl)_2.PtCl_4$, stellt feine, gelbe, sehr schwer in
tem, leichter in heifsem Wasser lösliche Nadeln vom Sch
punkt 217 bis 218° (Zersetzung) vor. — Bei der Einwirkung
Phosphorpentachlorid auf *Phenylmethyloxypyrimidin*, $C_{11}H_9N_2($
entstehen neben dem obigen Chloride auch *phosphorhaltige*,
nicht studirte *Verbindungen*. — Durch Eintragen des *Ph*
methyloxypyrimidins in ein Gemisch von 3 Thln. rauch
Salpetersäure und 10 Thln. concentrirter. Schwefelsäure,
giefsen nach zwölfstündigem Stehen in Wasser und Umkry
siren der Fällung aus Eisessig ergab sich eine *Verbin*
$(C_{11}H_8N_4O_4?)$ in gelben Warzen, die bei 230° erweichten un
238 bis 243° schmolzen. Dieser Körper ist wahrscheinlich
Mononitroderivat der *Nitrosoverbindung* und würde ihm a
die Formel $C_6H_4(NO_2)C\equiv[=N-C(OH)=C(NO)-C(CH_3)=N-$
kommen. Durch Erwärmen dieser Substanz mit 25 bis 30
50procentiger Jodwasserstoffsäure bis zum Beginne der Re
und Erkaltenlassen resultiren braune, rhombische Blättchen
Perjodids des *Diamidophenylmethyloxypyrimidins*, welches
dem Umkrystallisiren aus Jodwasserstoffsäure sich bei 1
171° zersetzt, aber selbst bei 280° noch nicht schmilzt. Koch
Wasser spaltet Jod daraus ab. Das aus dem Perjodide
Hülfe von schwefliger Säure erzeugte *Jodhydrat*, $C_{11}H_8N_2O($
$.2HJ$, stellt kleine, gelbe Prismen vor. Aus der wässe
Lösung dieses Salzes wird durch Ammoniak das freie *Dia*
phenylmethyloxypyrimidin, $C_{11}H_8N_2O(NH_2)_2$, in goldglänze
langen, in Natronlauge löslichen Nadeln abgeschieden, welc

---

[1]) Vgl. JB. f. 1884, 596.

warz werden und bei 232 bis 240° unter Zersetzung
n. Das *Chlorhydrat* löst sich sehr leicht in Wasser und
und krystallisirt aus Aether-Alkohol in gelben, bei 215
schmelzenden Nadeln. Das *Chloroplatinat*, $C_{11}H_8N_2O(NH_2)_2$
$PtCl_4$, erscheint aus Wasser in gelben Nadeln.
. Jackson und J. F. Wing[1]) machten weitere[2]) Mit-
n über die directe Verwandlung *aromatischer Sulfo-*
die entsprechenden *Amidoverbindungen* mit Hülfe von
mid. — Bei der Darstellung[2]) von *Anilin* aus wasser-
enzolmonosulfosaurem Kalium betrug die Ausbeute nur
5 Proc. der theoretischen. — *m-Phenylendiamin* ergab
benzol-m-disulfosaurem Kalium[2]) nur in der Menge von
ler theoretischen.
abriel[3]) ist es gelungen, bei der Darstellung *primärer*
us den entsprechenden *Halogenverbindungen* die bei der
ng von Ammoniak eintretende Bildung secundärer, ter-
s. w. Basen dadurch zu umgehen, dass Er statt des Ammo-
talimid anwendete. Aus den dabei resultirenden Producten
ich später stets leicht die primären Basen gewinnen.
limid an sich wirkt nicht, dagegen seine Kaliumverbin-
cht auf organische Halogenverbindungen ein. — Behufs
tellung von *Phtalimidkalium*, $C_8H_4O_2NK_3$, vermischt man
se Lösung von Phtalimid (80 g) in absolutem Alkohol
a) mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilösung.
umverbindung (80 g) fällt dabei in farblosen Blättchen
che rasch abzufiltriren sind. — Als das Phtalimidkalium
it *Aethylenbromür* (12 g) zwei Stunden auf 200° erhitzt,
luct mit Wasser und etwas Natronlauge einige Zeit zur
g von überschüssigem Aethylenbromid gekocht, der un-
Rückstand mit Alkohol (etwa 50 ccm) gekocht und nach
kalten filtrirt wurde, ergab sich *Aethylendiphtalimid*,
$NCH_2-CH_2N=C_8H_4O_2$, als Niederschlag. Dieser Körper
aus siedendem Eisessig in langen, bei 232° schmelzen-

. Acad. Proc. 1887, 245; Am. Chem. J. 9, 75. — [2]) JB. f. 1886,
Ber. 1887, 2224.

den Nadeln. Er wird durch zweistündiges Erhitzen mit rau der Salzsäure (3 Thln.) auf 200° glatt in *Aethylendiamin* Phtalsäure zerlegt. Obiger alkoholischer Auszug gab durch dampfen, Ausziehen mit warmem Chloroform, Verdunsten Filtrats, Aufnehmen mit wenig warmem Schwefelkohlenstoff, dunstenlassen des Filtrats und Umkrystallisiren des Rückst aus einer grofsen Menge siedenden Wassers lange, bei 8 83,5° schmelzende Nadeln von *Bromäthylphtalimid*, C_8 $=NC_2H_4Br$. — *Benzylphtalimid*, $C_6H_5CH_2-N=C_8H_4O_2$, en bei zweistündigem Erhitzen von Phtalimidkalium (3 Thln. *Benzylchlorid* (2 Thln.) auf 170 bis 180°. Es erscheint aus hol in langen, bei 115 bis 116° schmelzenden Nadeln und durch rauchende Salzsäure bei 200° in Phtalsäure und *Be amin* gespalten. — *o-Mononitrobenzylphtalimid*, $(NO_2)C_6H$ $-N=C_8H_4O_2$, wird durch allmählich gesteigertes Erhitzen Phtalimidkalium (37 g) mit *o-Mononitrobenzylchlorid* (31,5 g 100 bis 130° und Auskochen mit Wasser nebst etwas Natron sowie mit Alkohol und Umkrystallisiren des Rückstandes siedendem Eisessig in glänzenden, bei 217,5 bis 219° schme den Nadeln gewonnen. Beim Erhitzen desselben (15 g) rauchender Salzsäure (60 ccm) auf 190 bis 200° bildet sich *saures o-Mononitrobenzylamin*, $(NO_2)C_6H_4CH_2-NH_2.HCl$, we durch Ausziehen des Reactionsproductes mit kaltem Wasser, dampfen des Filtrats und Erkaltenlassen in langen, glänze Nadeln resultirt. Das freie *o-Mononitrobenzylamin*, $(NO_2)C_6H$ $-NH_2$, bildet ein in Wasser leicht lösliches Oel, welches a Luft unter Aufnahme von Kohlensäure erstarrt und sich Destilliren total zersetzt. Das *Chloroplatinat* (+ $2H_2O$) sch sich aus heifser Flüssigkeit in bernsteingelben, derben Pri aus. Das schwer lösliche *Pikrat* stellt feine Nadeln vor. *o-M nitrobenzylacetamid*, $(NO_2)C_6H_4CH_2-NH-C_2H_3O$, resultirt einstündiges Erhitzen von o-Nitrobenzylaminchlorhydrat (5 g Acetanhydrid (10 ccm) und essigsaurem Natrium (2,5 g) im Wa bade, Auskochen mit Wasser und Erkaltenlassen. Um *o-Monoa benzylamin* (*o-Benzylendiamin*), $(NH_2)C_6H_4CH_2-NH_2$, darzust wurde o-Nitrobenzylaminchlorhydrat (20 g) portionsweise in

ng von Zinn (50 g) und concentrirte Salzsäure (150 ccm) agen, das Ganze eine Stunde auf 100° erwärmt, das Zinn Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat zur Trockne ver-, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit festem li versetzt. Das sich dabei ausscheidende dunkle Oel des o-Amidobenzylamins erstarrt krystallinisch, ist leicht in löslich, zieht Kohlensäure aus der Luft an und zersetzt ei der Destillation theilweise. Dabei geht ein Theil bei s 260° über, der zu einer Krystallmasse vom Schmelzpunkt tarrt und beim Aufbewahren dauernd Ammoniak abgiebt. *rimäre Chlorhydrat*, $(NH_2)C_7H_6NH_2 . HCl$, des o-Amido-amins bildet sich durch genaue Neutralisirung der igen Lösung der Base mit Salzsäure, Verdampfen und llisiren aus heifsem, absolutem Alkohol in farblosen pen. Die wässerige Lösung dieses Salzes reagirt neutral. *Pikrat*, $C_7H_{10}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, erscheint aus heifsem l in schwer löslichen, citronengelben Nadeln. Der Ver-ngsrückstand einer Lösung der Base in Salzsäure liefert Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol das *secundäre ydrat*, $C_7H_6(NH_2)_2 . 2HCl$, in Schuppen, deren wässerige g sauer reagirt und mit Platinchlorid gelbe Kryställchen *Chloroplatinats* giebt. Auch *o-Mononitrobenzylacetamid* oben) liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Amidobenzylamin. *Diacetyl-o-amidobenzylamin*, $C_7H_6N_2H_2$ $O)_2$, wird durch Erhitzen des o-Amidobenzylamins oder seiner Chlorhydrate mit Acetanhydrid und essigsaurem m auf 100° gebildet. Es krystallisirt aus kochendem in Nadeln vom Schmelzpunkt 136 bis 137°, welche von Aether, leicht von heifsem Wasser und Chloroform ommen werden. Das *Chloroplatinat*, $[C_7H_8N_2(C_2H_3O_2)]_2$ $. PtCl_4$, bildet derbe, rothgelbe Krystalle. — *o-Cyanbenzyl-id*, $(CN)C_6H_4CH_2{-}N{=}C_8H_4O_2$, wird bei allmählich gestei-Erhitzen von *o-Cyanbenzylchlorid* [1]) (7 Thln.) mit Phtal-lium (9 Thln.) auf 100 bis 120° erzeugt. Es krystallisirt

---

[1]) Siehe S. Gabriel und R. Otto, diesen JB. S. 657 f.

aus siedendem Eisessig in grofsen, bei 181 bis 182° schmelze
Prismen und giebt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure n
Phtalsäure *o-Cyanbenzylamin*, $C_6H_4(CN)CH_2NH_2$, welches
dem Filtrate von dem mit kaltem Wasser versetzten React
producte durch Abdampfen, Lösen des Rückstandes in v
Wasser, Uebersättigen mit Aetzkali, Extraction mit Aether
Verdunstenlassen dieses Auszuges als krystallinisch erstarrende
erhalten wird. Die Base löst sich leicht in kaltem Wasser,
Kohlensäure an und zersetzt sich in der Hitze leicht. Ihr *P*
$C_8H_8N_2 . C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, ist ein schwer löslicher, gelber, krys
nischer Niederschlag. Das *Chlorhydrat*, $C_8H_8N_2 . HCl . H_2O$,
durch concentrirte Salzsäure aus wässeriger Lösung in glänze
Nadeln gefällt. Das *Chloroplatinat* fällt krystallinisch nieder.
salzsaure Lösung des o-Cyanbenzylamins läfst auf Zusatz von
triumnitrit *Nitrosophtalimidin* [1]) ausfallen. — Concentrirte Schw
säure (4 ccm) führt das *o-Cyanbenzylchlorid* [2]) (1 g) bei 80 bi
in das in kaltem Wasser unlösliche *o-Monochlormethylbenz*
$ClCH_2{-}C_6H_4{-}CONH_2$, über, welches aus heifsem Alkohol ir
nen Nadeln krystallisirt und dessen Staub heftig zum Ni
und zu Thränen reizt. Beim Kochen mit Wasser oder All
liefert diese Verbindung Phtalid, $C_6H_4{=}[-CH_2-, -CO-]{=}O$,
Chlorammonium. Bei langsamem Erhitzen schmilzt das o-C
methylbenzamid bei etwa 190°, bei raschem Erhitzen dag
bei 180°, um gleich darauf zu erstarren und bei circa 190° w
zu schmelzen. Wenn das Chlorderivat allmählich auf 150
160° erhitzt wird, bis das Product sich völlig in kaltem W
löst, sodann die Masse in lauwarmem Wasser gelöst und
Filtrat mit festem Aetzkali versetzt wird, so scheidet sich
Oel eine Base, $C_6H_4{=}[-CH_2-, -CO-]{=}NH$ (?), aus, welche Der
Pseudophtalimidin nennt. Diese Base läfst sich selbst im
cuum nicht unzersetzt destilliren. Ihr bei etwa 220° sch
zendes *Pikrat*, $C_8H_7NO . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, ist ein schwer lösli
gelber Niederschlag. Das *Chloroplatinat*, $(C_8H_7NO)_2 . 2HCl . P$

---

1) JB. f. 1884, 1229 (*Nitrosophtalidin*). — 2) Siehe Gabriel und (
diesen JB. S. 657 f.

stellt orangegelbe Nadeln vor, welche anscheinend 2 Mol. Wasser enthalten. Durch Kochen mit einem Gemische von Phosphoroxy- und -pentachlorid und nachherige Destillation mit Wasserdampf ergiebt sich o-Chlorbenzylcyanid, während beim Kochen mit Acetanhydrid Phtalid entsteht. — Phtalimidkalium und *o-Xylylbromid* geben die *Phtalylverbindung* des *o-Xylylamins*, $CH_3-C_6H_4-CH_2NH_2$.

R. Lloyd[1]) hat höhere *Homologe des Phenols* in *primäre* und *secundäre Amine* übergeführt, und zwar *Isobutylphenol*, *Isoamylphenol*, *Thymol* und *Carvacrol*. In allen Fällen diente zu diesem Zwecke Bromzinkammoniak und Bromammonium oder Chlorzinkammoniak und Salmiak und wurde auf 320 bis 350° erhitzt. Bei Anwendung der Bromverbindungen waren die Ergebnisse etwas günstigere als mit den Chloriden. Die Verarbeitung der Rohproducte geschah nach der von Merz und Müller[2]) bei Ihren Versuchen mit Benzolphenol eingehaltenen Methode. — *Isobutylphenol*[3]) (1 Thl.) lieferte bei 40stündigem Erhitzen mit Bromzink-Ammoniak (3 Thln.) und Bromammonium (1 Thl.) auf 320 bis 330° 30 bis 35 Proc. (vom Phenole) an *Phenisobutylamin*[4]) und 20 bis 25 Proc. *Diphenisobutylamin*. Letzteres $(C_4H_9-C_6H_4-)_2NH$, bildete ein bei 305 bis 315° siedendes und bei — 15° noch nicht erstarrendes Oel. Seine gelbbraune Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch eine Spur Salpetersäure vorübergehend violett, dann blau und schliefslich blauschwarz gefärbt. Das *Chloroplatinat*, $(C_{20}H_{26}NH.HCl)_2.PtCl_4$, schiefst aus Alkohol in goldgelben Nadeln an. Die *Acetylverbindung* $(C_4H_9-C_6H_4)_2N(C_2H_3O)$ krystallisirt aus Benzol in weifsen, bei 75° schmelzenden, auch in Alkohol leicht löslichen Blättchen. Sie wird von warmer Natronlauge nicht zersetzt. — *Isoamylphenol*[5]) (1 Thl.) ergab bei 40stündigem Erhitzen mit Bromzinkammoniak (3 Thln.) und Bromammonium (1 Thl.) auf 330 bis 340° 31 bis 38 Proc. (vom Phenole) an *Phenisoamylamin*[6]) und 20 bis 25 Proc. *Diphenisoamylamin*, $(C_5H_{11}-C_6H_4-)_2NH$. Letzteres ist ein farbloses, bei 319 bis 321° siedendes Oel, dessen

[1]) Ber. 1887, 1254. — [2]) JB. f. 1886, 811. — [3]) JB. f. 1882, 661. — [4]) JB. f. 1883, 700; f. 1884, 731. — [5]) JB. f. 1882, 661 (*Amylphenol*). — [6]) JB. f. 1874, 722 (*Phenamylamin*); f. 1882, 544 (*Amylanilin*).

goldgelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Salp
säure oder Nitrite hellviolett und dann dunkelblau gefärbt
Das *Chloroplatinat*, $C_{22}H_{30}NH.HCl)_2.PtCl_4$, schied sich aus
holischer Flüssigkeit als dunkelgoldgelbe, krystallinische
ab. Das *Acetylderivat*, $(C_5H_{11}-C_6H_4-)_2N(C_2H_3O)$, krysta
aus heifsem Benzol in weifsen, bei 81° schmelzenden, leicht
in Chloroform und heifsem, absolutem Alkohol löslichen
chen. — *Thymol* (1 Thl.) gab bei 40stündigem Erhitzen
Bromzinkammoniak (3 Thln.) und Bromammonium (1 Thl.
350 bis 360° 21,5 bis 29 Proc. *Thymylamin* (*Cymylamin* [1])
24 bis 30 Proc. *Dithymylamin*. Das Thymylamin siedete bei
Sein *Chloroplatinat* [1]) liefs sich aus warmem Alkohol umkrys
siren, dissociirte aber mit kochendem Wasser. *Dithymyl*
$(C_{10}H_{13})_2NH$, bildete ein fast farbloses, bei 340 bis 345° siede
sehr angenehm aromatisch riechendes, in einer Mischung au
und Kochsalz nicht erstarrendes Oel. Seine gelbbraune Lösu
concentrirter Schwefelsäure wird durch Nitrite grünblau, durc
petersäure dunkelblau gefärbt. Das *Chloroplatinat*, $(C_{20}H$
$.HCl)_2.PtCl_4$, schied sich aus heifsem Alkohol als gelblichbra
in kaltem Alkohol unlösliches Oel, das *Acetylderivat*, $(C_{10}$
NC_2H_3O, in weifsen, bei 78° schmelzenden, leicht in wa
Benzol und Ligroïn, schwer in Alkohol löslichen Blättchen a
Carvacrol lieferte bei ganz gleicher Behandlung 30 bis 36
Carvacrylamin, $C_{10}H_{13}NH_2$, und 38 bis 40 Proc. *Dicarvacryl*
$(C_{10}H_{13})_2NH$. Erstere Base bildete ein farbloses, bei 24
242° siedendes, bei — 16° erstarrendes Oel. Ihr *Chloropla*
$(C_{10}H_{13}NH_2.HCl)_2.PtCl_4$, krystallisirt aus warmem Alkoh
büschelig gruppirten Prismen. Es löst sich schwer in he
Wasser, leicht in heifsem Alkohol oder Benzol. Das *Acetylde*
$C_{10}H_{13}-NH-C_2H_3O$, erscheint aus warmem, verdünntem Al
in weifsen, bei 115° schmelzenden Tafeln, welche schwer
heifsem Wasser, leichter von Aether und Benzol, leicht
warmem Alkohol aufgenommen werden. Die *Benzoylverbin*
$C_{10}H_{13}-NH-C_7H_5O$, krystallisirt aus kochendem Benzol in fla

[1]) JB. f. 1882, 704 (*Cymidin*).

Rhomben oder federartigen Gebilden vom Schmelzpunkt 102°. Sie ist leicht in Aether, Benzol und heifsem, schwer in kaltem Alkohol und nicht in Wasser löslich. Dicarvacrylamin ist ein fast farbloses, sehr wohlriechendes, bei — 18° noch nicht erstarrendes und bei 344 bis 348° siedendes, leicht in Alkohol, Aether und Benzol lösliches Oel. Seine goldgelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Nitrite oder Nitrate grünblau und dann blau gefärbt. Das *Chlorhydrat*, $C_{20}H_{26}NH.HCl$, wird aus einer Benzollösung der Base durch Salzsäuregas als körnig krystallinische Masse gefällt, welche durch Wasser in die näheren Bestandtheile zerlegt wird. Das *Chloroplatinat*, $(C_{20}H_{26}NH.HCl)_2.PtCl_4$, scheidet sich aus Alkohol als goldgelbe, krystallinische, kaum in kaltem Alkohol lösliche Masse ab. *Acetyldicarvacrylamin*, $(C_{10}H_{13})_2NC_2H_3O$, krystallisirt aus warmem Benzol in weifsen, bei 78° schmelzenden Schuppen.

A. Ditte[1]) hat die Einwirkung von *Kohlensäure* auf *aromatische Amine* studirt. Wenn man in die Röhre des Apparates von Cailletet[2]) trockene Kohlensäure und einige Tropfen *Anilin* bringt und nun bei Lufttemperatur schwach comprimirt, so wird die auf dem Quecksilber schwimmende Schicht Anilin allmählich gröfser und schliefslich (bei 50 atm. Druck) ist letzteres von einer Lage flüssiger Kohlensäure bedeckt. Wird nun auf + 8 bis 10° abgekühlt, so treten kleine, glänzende, durchsichtige Nädelchen auf, welche die ganze Flüssigkeit erstarren machen, sofern äquivalente Mengen Kohlensäure und Anilin zugegen sind. Unter diesen Bedingungen entsteht das *neutrale Carbonat* des Anilins. — Ein *saures Carbonat* konnte seither nicht beobachtet werden. Wenn die Base im Ueberschusse vorhanden ist, der Ueberdruck 30 Atmosphären und die Temperatur + 18° beträgt, so erfolgt beim Schütteln völlige Mischung der flüssigen Kohlensäure mit dem Anilin. Durch nunmehriges rasches Abkühlen auf + 8° werden kleine Krystalle erhalten. Das Carbonat des Anilins ist löslich in Anilin. Es nimmt keine Kohlensäure auf und dissociirt bei Erniedrigung des Ueberdrucks. — *o-Toluidin*

[1]) Compt. rend. 105, 612. — [2]) JB. f. 1885, 59.

verhält sich gegen Kohlensäure wie das Anilin. Das entsteh
neutrale *Carbonat* krystallisirt in weifsen Nadeln, die bei
minderung des Ueberdrucks dissociiren. — *α-(m-)Xylidin* a
birt unter starkem Drucke ebenfalls Kohlensäure. Eine
Verbindung beider Körper konnte hingegen nicht beoba
werden. — *Pyridin* verbindet sich auch unter Druck nicht
Kohlensäure.

Nach A. Pictet[1]) lassen sich *secundäre*, *aromatische A*
durch Alkyliren der *Säurederivate primärer*, *aromatischer A*
in alkoholischer Lösung mit Alkylhaloïden in Gegenwart
Kaliumhydrat, sowie Verseifung der resultirenden Säureder
gewinnen. — So ergab sich durch mehrstündiges Erwä
einer Lösung von Aetzkali (31 g) in 95 procentigem Alkohol (3
mit *Acetanilid* (75 g) und Bromäthyl (65 g), Verdampfen
Filtrats und fractionirte Destillation *Aethylacetanilid* und
diesem durch Verseifen *Monoäthylanilin*, allerdings in nicht
guter Ausbeute. Anscheinend sind die Resultate bei Anwen
von Jodäthyl etwas besser. — *Formanilid* läfst sich viel lei
alkyliren und es ergeben sich dabei fast theoretische Ausb
an *Alkylformanilid*. — Die *Acetylderivate* des *Benzidins* und
Naphtylamine scheinen sich noch viel schwerer alkyliren zu l
als Acetanilid.

J. Tröger[2]) hat die Einwirkung von nascirendem F
aldehyd auf *aromatische Amine* studirt. — Als genau nach Ree
Angaben eine salzsaure Lösung von *Anilin* mit trockenem C
wasserstoff gesättigt und nach Zusatz von *Methylal* erhitzt
den war, fällte Alkali ein weifses, amorphes, unlösliches,
rasch verharzendes Pulver aus. Das entstehende Harz wa
concentrirter Schwefelsäure löslich und die Lösung gab durch
dünnen, sowie Versetzen mit Alkali ein weniger leicht verha
des *Product*, dessen Natur noch festzustellen bleibt. — Aehn
wenig befriedigende Resultate ergaben Versuche mit *Ph*
hydrazin und *Methylal*. — Durch Versetzen von *p-Toluidin* (

---

[1]) Ber. 1887, 3422. — [2]) J. pr. Chem. [2] 36, 225. — [3]) Diese
weiter unten (Naphtochinoline u. s. w.).

mit concentrirter Salzsäure (150 g), Kühlen mit Wasser, allmählichen Zusatz von Methylal (11 g), Einleiten von trockenem Salzsäuregas und zweistündiges Erhitzen, Verdünnen der erkalteten Flüssigkeit mit Wasser, Zusatz reiner Kalilauge unter Abkühlen, Auskochen des Niederschlages mit Wasser, Lösen des nach dem Erkalten abfiltrirten Productes in Alkohol und Zusatz von etwa 20 Vol. Wasser zu der erkalteten Flüssigkeit, Waschen des basischen Niederschlages mit Wasser, Absaugen auf porösen Thonplatten, Ueberführen der Base in das Chlorhydrat, Erhitzen des letzteren mit alkoholischem Ammoniak bis zur erfolgten Lösung und Versetzen der heifs filtrirten Lösung nach dem Erkalten mit viel Wasser wurde eine *Base*, $C_{17}H_{18}N_2$, in feinen, weifsen, bei 134° schmelzenden Nadeln erhalten. Diese schmilzt unzersetzt und löst sich leicht in heifsem Alkohol, kaltem Aether, Chloroform, Benzol, Aceton u. s. w., nicht in heifsem Wasser. Mit verdünnten Säuren liefert sie in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche *Salze*. Das *Chlorhydrat*, $C_{17}H_{18}N_2 . HCl . 2 H_2O$, fällt aus salzsaurer Lösung auf Zusatz von Wasser in schönen, bei 213° schmelzenden Nädelchen oder Prismen nieder. Das in analoger Weise erhaltene *Sulfat*, $(C_{17}H_{18}N_2)_2 . H_2SO_4 . H_2O$, stellt feine Nadeln vom Schmelzpunkt 93° vor, welche schon durch kochendes Wasser zersetzt werden. Das *Chloroplatinat*, $(C_{17}H_{18}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, ist in Alkohol löslich. Das *Pikrat*, $C_{17}H_{18}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, fällt aus alkoholischer oder ätherischer Flüssigkeit als mikrokrystallinische Masse nieder, welche in heifsem Alkohol schwer löslich ist und daraus in sternförmig gruppirten, bei 186° schmelzenden Prismen krystallisirt. Das *Jodmethylat* und ein mit Acetylchlorid entstehendes Product liefsen sich nicht völlig reinigen. Auch Spaltungs-, Oxydations- und Bromirungsversuche blieben resultatlos. Beim Sättigen einer Lösung der Base in Eisessig mit salpetriger Säure fällt eine *Verbindung* $C_{16}H_{16}N_4O_2$ in gelblichweifsen, bei etwa 260 bis 264° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln aus und es entwickeln sich gleichzeitig Stickoxyd und Kohlensäure. Der Körper ist unlöslich in Alkohol, Aether, Wasser und concentrirter Salzsäure, löslich in heifsem Eisessig und heifser, concentrirter Schwefelsäure, aus

welcher letzteren Lösung ihn Wasser wieder abscheidet. giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann's Reaction der Nitrosamine, ferner mit Schwefelsäure und Eis vitriol die Salpetersäurereaction. Beim Erhitzen einer Lös der Base $C_{17}H_{18}N_2$ in Eisessig mit concentrirter Salpetersä entweichen Stickoxyd und Kohlensäure, während ein gelbli weifser *Körper*, $C_{16}H_{12}N_6O_8$, in prismatischen Nadeln ausf der dem vorigen Producte in seinen Eigenschaften nahe kom so im Schmelz- und Zersetzungspunkte, sowie in der Unlösli keit in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erwärmen der B $C_{17}H_{18}N_2$ mit Acetanhydrid scheiden sich weifse, glänze Blättchen einer *Verbindung* $C_{42}H_{46}N_4O_5$ aus, welche in Alko unlöslich ist, bei 280° noch unverändert bleibt und nicht wässerigem oder alkoholischem Kali oder concentrirter Schwe säure in der Wärme angegriffen wird. Mit 1 Vol. Wasser dünnte Schwefelsäure bewirkt bei 200° eine Zersetzung, welcher Kohle, schweflige Säure und Essigsäure gebildet wer Tröger sieht die Base $C_{17}H_{18}N_2$ als nach der For $CH_2=[-CH=NC_6H_4-CH_3]_2$ constituirt an. — Aus *o-Toluidin* kon mit *Methylal* kein gut charakterisirtes Product in analoger W erhalten werden. Es resultirte vielmehr stets ein braunes, geprägt basisches Harz, welches sich in keiner Weise reini liefs. — *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* [1]) ergiebt sich du Lösen von *Dimethylanilin* (19 g) in concentrirter Salzsäure (15 Zusatz von Methylal (8 g), Einleiten trockener Salzsäure u Abkühlung und weitere Verarbeitung in der für das Product p-Toluidin angegebenen Weise. Das bisher noch nicht beschrieb *Pikrat*, $C_{17}H_{22}N_2 . 2\,C_6H_3N_3O_7$, dieser Base fällt aus alkoholisc oder ätherischer Flüssigkeit als anfangs amorpher, rasch k stallinisch werdender Niederschlag aus, der bei 178° schmilzt sehr leicht verpufft. Die tiefblaue Lösung des Tetramet diamidodiphenylmethans in Eisessig liefert durch Kochen concentrirter Salpetersäure, bis keine rothen Dämpfe mehr treten, und Erkaltenlassen hellgelbe, glänzende, kurze Prism

---

[1]) JB. f. 1879, 417, 419.

die in den üblichen Lösungsmitteln, aufser Eisessig, völlig unlöslich sind. Es ist diese Verbindung *Hexanitrotetramethyldiamidodiphenylmethan*, $CH_2{=}[-C_6H(NO_2)_3N(CH_3)_2]_2$. — *Tetramethyldiamidodiphenyläthan*, $C_2H_4{=}[-C_6H_4N(CH_3)_2]$, entsteht, wenn man *Dimethylanilin* (40 bis 50 g) und *Schwefelkohlenstoff* (20 bis 30 g) in möglichst wenig Alkohol löst, Zinkstaub und, ohne umzuschwenken, concentrirte Salzsäure zusetzt. Nach beendeter Gasentwickelung wird unter einem Ueberdruck von 25 bis 30 mm Quecksilber einige Stunden am Rückflufskühler gekocht, sodann die ganze Masse eingedampft, mit Soda alkalisch gemacht, mit Dampf destillirt, nach dem Erkalten die in quadratischen Blättern erstarrte Base gröfstentheils mechanisch entfernt, der Rest dem Zinkstaube mit Aether entzogen und das Product aus Alkohol umkrystallisirt. Die Base resultirt so in perlmutterglänzenden, bei 87° schmelzenden Blättchen. Sie gleicht in ihren Eigenschaften sehr dem Tetramethyldiamidodiphenylmethan (siehe S. 854). Das *Chloroplatinat*, $C_{18}H_{24}N_2 . 2HCl . PtCl_4$, wird aus concentrirter wässeriger Lösung durch Alkohol als rothgelber, bei längerem Stehen unter Alkohol in feine Nadeln übergehender Niederschlag gefällt. Das *Pikrat*, $C_{18}H_{24}N_2 . 2C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt aus heifsem Alkohol und schmilzt bei 190°. Das *Jodmethylat*, $C_{18}H_{24}N_2 . CH_3J$, erscheint aus heifsem Wasser in Blättchen. Es scheint auch ein *Dijodmethylat*, $C_{18}H_{24}N_2 . 2CH_3J$, zu existiren. Durch Erwärmen einer Lösung der Base in Eisessig mit concentrirter Salpetersäure, bis keine rothen Dämpfe mehr auftreten, und Erkaltenlassen resultiren gelbliche Nadeln, welche die Liebermann'sche Nitrosaminreaction geben und als *Dinitronitrosodimethylanilin*, $(NO)C_6H_2(NO_2)_2N(CH_3)_2$, aufgefafst werden können. Ein von diesem verschiedenes Product ergiebt sich bei directer Einwirkung von Salpetersäure auf die Base. Dieses zweite *Nitroproduct* krystallisirt aus heifser Salpetersäure bei Luftabschlufs in dunkelgelben, bei 190° schmelzenden Krystallen, deren Zusammensetzung sich derjenigen des vorigen Körpers nähert. Mit Zinn und Salzsäure giebt es eine *Amidoverbindung*.

E. Kook[1]) hat *aromatische m-Amine* auf *aromatische A*
hyde einwirken lassen. Die primären Basen gaben weder
Gegenwart noch in Abwesenheit von Chlorzink den Triphe
methanderivaten entsprechende Condensationsproducte. Ebe
verhielten sich die Chlorhydrate von *m-Toluidin*, *m-Monoch*
und *m-Monobromanilin* gegen *Benzaldehyd*, *m-* und *p-Mononi*
benzaldehyd. Dagegen gelingt jene Condensation leicht
tertiären m-Aminen. So ergab sich ein *Tetramethyldiamidotolylm*
nitrophenylmethan, $CH(-C_6H_4NO_2)=[C_7H_6N(CH_3)_2]_2$, durch v
stündiges Erhitzen von *Dimethyl-m-toluidin* (8 g) mit p-Ni
benzaldehyd (5 g), Salzsäure und Chlorzink auf 110°. Die B
erschien aus einem Gemische von Alkohol und Benzol in gl
zenden, goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 224°. Das
einem Gemische von Benzol und Alkohol in kleinen gelben K
stallen abgeschiedene *Pikrat*, $C_{37}H_{35}N_9O_{16}$, schmolz bei 199°
löste sich schwer in Alkohol, Benzol, Aether und Ligroïn.
mit Hülfe von Zinnchlorür erhaltene *Tetramethyltriamidodit*
phenylmethan, $C_{25}H_{31}N_3$, krystallisirt aus Alkohol in gra
Warzen vom Schmelzpunkt 139°. Die alkoholische, essigs
Lösung wird durch Chloranil vorübergehend weinroth gefä
Das *Chloroplatinat* fällt aus der salzsauren Lösung der Bas
viel Alkohol als voluminöse, gelbe, sehr leicht veränderliche M
nieder. — *Tetramethyldiamidodichlormononitrotriphenylmethan*,
$(C_6H_4NO_2)=[-C_6H_3(Cl)N(CH_3)_2]_2$, welches auf analoge Weise
Dimethyl-m-monochloranilin und *p-Mononitrobenzaldehyd* gew
nen wurde, erscheint aus Benzol in citronengelben, bei 2
schmelzenden Blättchen. Sein gelbes *Pikrat*, $C_{35}H_{29}N_9O_{16}$
schmilzt bei 189°. Durch Reduction der Base mit Zinkstaub
Essigsäure wurde *Tetramethyltriamidodichlortriphenylenmet*
$C_{23}H_{25}N_3Cl_2$, gewonnen, welches nach dem Umkrystallisiren
einem Gemische von Alkohol und Benzol bei 181° schmilzt
bei der Oxydation keinen Farbstoff giebt. Sein *Chloroplat*
ist sehr zersetzlich. — Ein aus *m-Anisidin* mit *p-Mononi*
benzaldehyd entstehendes *Condensationsproduct*, $CH(C_6H_4N$

---

[1]) Ber. 1887, 1562.

$=[-C_6H_3(OCH_3)_{[1]}, NH_{2[3]}]_2$, krystallisirt aus Benzol in matten, gelbbraunen, bei 189° schmelzenden Blättchen. Sein *Reductionsproduct* färbt sich schon an der Luft intensiv blauviolett.

A. Colson[1]) berichtete über die Eigenschaften der *secundären, aromatischen Diamine*, welche eine Aethylengruppe enthalten. — *Aethylendiphenyldiamin*[2]) wirkt nicht auf *Phenolphtaleïn* ein, während es leicht auf *Methylorange* (Orange 3 von Poirrier) reagirt. Dieses Verhalten ist mehreren Basen derselben Reihe gemein, z. B. dem *Aethylen-o-ditolyldiamin* und in geringerem Grade dem *Butylendiphenyldiamin*. Der basische Charakter dieser *Verbindungen* nimmt merklich mit der Erhöhung ihres Molekulargewichtes ab, indem auch die *Salze* schwerer entstehen und von Wasser vollständiger und leichter zersetzt werden. — Um *Aethylen-o-ditolyldiamin*, $C_2H_4(NHC_7H_7)_2$, darzustellen, wird *o-Toluidin* (2 Thle.) mit Aethylenbromid (1 Thl.) erhitzt und das Product mit verdünnter Bromwasserstoffsäure ausgezogen, wobei *bromwasserstoffsaures Aethylen-o-ditolyldiamin*, $C_2H_4(NHC_7H_7)_2 . 2HBr$, als weifse Krystallmasse hinterbleibt. Dieses Salz löst sich in etwa 30 Thln. siedendem, schwerer in kaltem Wasser. Beim Kochen mit Wasser erleidet es Zersetzung. Aus der wässerigen Lösung scheidet Ammoniak die freie Base in weifsen, in 7 Thln. Aether, 10 bis 12 Thln. kaltem Alkohol und 300 Thln. kochendem Wasser löslichen Krystallen ab. In der Hitze lösen Alkohol und Aether die Base wesentlich leichter. Diese reagirt nicht in wässeriger, aber in alkoholischer Lösung auf Methylorange. Das *Chlorhydrat*, $C_2H_4(NHC_7H_7)_2 . 2HCl$, ist schwer in Wasser löslich und schmeckt bitter. — *Butylendiphenyldiamin*, $C_4H_8(NHC_6H_5)_2$, wurde durch 10 Minuten dauerndes Kochen von 10 g *Isobutylenbromid* (Siedepunkt 147 bis 149°) mit 40 g *Anilin*, Verjagen des überschüssigen Anilins im Vacuum und Waschen des Rückstandes mit kaltem Wasser als zähe, in Wasser unlösliche, noch unreine Masse erhalten. Die Reinigung der Base geschah durch Behandeln mit heifser, verdünnter Bromwasserstoffsäure, Waschen der abgeschiedenen Krystalle des *Bromhydrats*, $C_4H_8(NHC_6H_5)_2$

[1]) Bull. soc. chim. [2] 48, 799. — [2]) JB. f. 1873, 698.

.2HBr, mit jener verdünnten Säure und Zerlegen des S
mit Alkali. Die Base bildet ein farbloses, in Wasser unlösli
in Alkohol, Aether und Chloroform lösliches, bitter und bren
schmeckendes Oel, welches schon durch verdünnte Salpeter
gebräunt wird und eine Dichte von etwa 1,0 hat. Das B
hydrat beginnt bei langsamem Erhitzen bei etwa 122° unter
setzung zu schmelzen, während es bei raschem Erhitzen bei
noch nicht schmilzt. Es löst sich in 5 Thln. kochenden
10 Thln. kaltem Wasser, viel leichter in Alkohol und nic
Aether. Reines Wasser zersetzt das Salz partiell. Die
Base reagirt nicht auf Phenolphtaleïn, aber in alkoholi
Lösung auf *Methylorange*, wenn auch nicht sofort. Das But
diphenyldiamin giebt in Form seines Chlor- oder Bromhy
mit Natriumnitrit bei 0° einen gelben, bei etwa 90° schmelze
Niederschlag, der mit Phenolen in alkalischer Lösung k
Farbstoff liefert, also kein Azoderivat, sondern eine *Nitros
bindung* ist. Das *salzsaure Salz*, $C_2H_4(NHC_6H_5)_2.2HCl$,
Base bildet bei 98° schmelzende, warzenförmige Krystalle, d
10 Thln. kaltem Wasser, anscheinend unter Zersetzung, lö
sind. Das *Acetat* resultirte nur als zähe, in Wasser lös
Masse. — Bei der Einwirkung von *Isobutylenbromid* auf *A*
(S. 857) entsteht auch wenig eines braunen, nach rohem Nap
amin riechenden *Harzes*, welches ein *Bromhydrat*, C_4H_8N
.HBr(?), liefert. Dieses Salz wird von Wasser sofort zerset

O. Döbner und G. Petschow[1]) haben weiter[2]) die
wirkung von *Ketonen* auf *tertiäre*, *aromatische Amine*, und
zunächst auf *Dimethyl-* und *Diäthylanilin* untersucht. Bei d
Reactionen treten häufig, in Folge der Zersetzung der K
bei der hohen Reactionstemperatur, secundäre Reactionen
als deren Product sich oft das *Tetramethyldiamidodiphenylme*
$CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ [3]), ergiebt. — *Tetraäthyldiamidodiphenylpr*
$(CH_3)_2C=[-C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$, entsteht nur in geringer Ausl
durch 12stündiges Erhitzen von *Aceton* (1 Thl.) mit *Di*

---

[1]) Ann. Chem. **242**, 333. — [2]) Döbner, JB. f. 1879, 418. — [3])
1879, 417, 419, 737.

anilin (5 Thln.) und Chlorzink (3 Thln.) auf 170°. Durch Behandeln der Masse mit Wasserdampf, Ausziehen des Rückstandes mit Aether und Umkrystallisiren des in Lösung gegangenen Theiles aus Alkohol resultirte die Base in seideglänzenden, langen, bei 76° schmelzenden Nadeln. Sie ist fast unzersetzt flüchtig, löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn, Benzol, nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heifsem Alkohol. Ihre *Salze* sind leicht löslich und krystallisiren deshalb schwer. Das *Jodhydrat*, $C_{23}H_{34}N_2 . 2HJ$, erscheint aus wenig heifsem Wasser in strohgelben, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol löslichen Blättchen. Das *Chloroplatinat* ist ein gelbrother, amorpher, in heifsem Wasser unter theilweiser Zersetzung löslicher Niederschlag. Das *Quecksilberchloriddoppelsalz* erscheint aus heifsem Wasser in weifsen Nadeln. Wenn man eine Lösung der Base in Nitrobenzol auf mit Jod bestreutes Filtrirpapier giefst, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung. Bei der Oxydation der Base in Eisessiglösung mit Mangan- oder Bleihyperoxyd resultirt eine blaue Färbung. Chromsäure oxydirt die Base unter Bildung von Chinon. — Bei 10stündigem Erhitzen von *Acetophenon* (45 g) mit *Dimethylanilin* (90 g) und Chlorzink (45 g) auf 170° entsteht vorwiegend *Tetramethyldiamidotriphenyläthan*, $CH_3C\equiv\{-C_6H_5, =[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2\}$, neben wenig *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* und *Triphenylbenzol*, $(C_6H_5)_3C_6H_3$ [1]. Zur Isolirung der einzelnen Producte wird mit Wasserdampf destillirt, der Rückstand in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, welcher das Triphenylbenzol aufnimmt. Dieses siedet oberhalb 360°. Aus der rückständigen salzsauren Lösung wurden durch Versetzen mit Alkali, Ausziehen mit Aether und fractionirte Destillation drei Fractionen gewonnen, von welchen die erste dauernd flüssig blieb, während die zweite und dritte geringe Mengen von *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* (Schmelzpunkt 90°) abschieden. Die ölig gebliebenen Basenantheile stellten das *Tetramethyldiamidotriphenyläthan* vor, welches unter Luftdruck oberhalb 360° mit partieller Zersetzung, im Vacuum un-

---

[1]) JB. f. 1873, 490; f. 1874, 449.

zersetzt siedet, mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, sich le
Aether, Benzol, Ligroïn und warmem Alkohol, nicht in
löst. Die *Salze* sind in Wasser sehr leicht löslich und dahe
krystallisirt zu erhalten. Das *Quecksilberchloriddoppelsalz*
weifser, amorpher Niederschlag, während das *Chloroplatin*
wie das *Chloraurat* gelb ausfallen und sich schon in der Kä
setzen. Auch das *Pikrat* fällt amorph aus. Die Base
mit freies Jod enthaltender Jodwasserstoffsäure eine Grünf
die in der Wärme in Dunkelblau übergeht. Brom bewirkt
ätherischen Lösung ebenfalls eine Grünfärbung. Beim Erw
einer Lösung der Base in Eisessig mit Mangan- oder Ble
oxyd entsteht ein beständiger blauer *Farbstoff*. Die schwef
Lösung der Base wird auf Zusatz von Chromsäure schw
Bei 10stündigem Erhitzen von *Benzophenon* (10 g) mit *Di*
anilin (13 g) und Chlorzink (10 g) auf 180 bis 190° e
Dimethylamidotriphenylmethan, $(C_6H_5)_2CH-C_6H_4N(CH_3)_2$
Als *Methylhexylketon* (1 Thl.) mit *Dimethylanilin* (2 Thl
Chlorzink (1 Thl.) 10 Stunden lang auf 190° erhitzt wurde, e
vorwiegend *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* (siehe oben
einer öligen Base, die *Hexyldimethylanilin* zu sein schien
Isolirung dieser beiden Basen wurde das Rohproduct mit W
dampf behandelt, der Rückstand mit Aether ausgezoge
Lösung verdunstet, der nunmehrige Rückstand mit Salzsäu
gezogen, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, sodar
Natronlauge gefällt und das resultirende Basengemisch fra
destillirt. Der oberhalb 360° siedende Antheil bestand aus
methyldiamidodiphenylmethan, während der unterhalb
kochende Theil eine flüssig bleibende *Base* [*Hexyldimethy*
$C_6H_{13}-C_6H_4N(CH_3)_2$?], $C_{14}H_{23}N$, vorstellte, welche bei zw
digem Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 1
Jodmethylat, $C_{14}H_{23}N . CH_3J . H_2O$, liefert. Letzteres stell
in Aether unlösliche, bei 154 bis 155° unter Zersetzung s
zende Blättchen vor. — Auch *Diäthylketon* (20 g) und *Di*
anilin (56 g) liefern bei 10 stündigem Erhitzen mit Ch

---

[1]) O. Fischer, JB. f. 1881, 450.

(40 g) auf 180 bis 190° als Hauptproduct *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* neben einer öligen, noch zu charakterisirenden *Base* ($C_{18}H_{24}N_2$?), deren *Chloroplatinat* als rothgelbe, amorphe Masse ausfällt.

P. van Romburgh[1]) berichtete über einige von *alkylirten, aromatischen Diaminen* abstammende *Nitroamine.* — *Tetramethyl-m-phenylendiamin*[2]) liefert beim Kochen mit rauchender Salpetersäure *Trinitrophenylendimethyldinitroamin*, $C_6H(NO_2)_3 = [N(CH_3)(NO_2)]_2$, welches aus Aceton krystallisirt und sich bei etwa 205° zersetzt. Kochende Kalilauge liefert damit Methylamin und eine rothbraune Lösung. — *Tetramethyldiamidobenzophenon* giebt beim Kochen mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,48 oder 1,40 *Tetranitrodimethyldinitroamidobenzophenon*, $[(NO_2)_2 = C_6H_2-N(CH_3)(NO_2)]_2=CO$, welches hellgelbe Krystalle vorstellt und sich bei etwa 210° zersetzt, wenn es langsam erhitzt wird, bei ganz kurzem Erhitzen auf 220° aber unzersetzt bleibt. Beim Kochen desselben mit verdünnter Kalilauge wird Methylamin abgespalten, während mit kochendem Phenol ein *Tetranitrodimethyldiamidobenzophenon*, $[(NO_2)_2=C_6H_2-NHCH_3]_2=CO$, entsteht. Letzteres ist gelb und schmilzt unter Zersetzung gegen 225°. — Durch Einwirkung kalter Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,36 auf ein bei 176° schmelzendes *Dinitrodimethylanilin* (siehe unten) entstehen zwei neue[3]) *Trinitrodimethylaniline* (Schmelzpunkt 196° und 154°). — Wenn *Dimethylanilin* in viel Schwefelsäure gelöst und dann in der Kälte mit der für die Bildung eines Dinitroderivats erforderlichen Menge Salpetersäure behandelt wird, so entstehen zwei *Dinitrodimethylaniline*, von denen das eine roth ist und bei 112° schmilzt, während das andere gelb ist und bei 176° schmilzt. Die gleichen Producte bilden sich bei der Einwirkung einer Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 auf das *m-Mononitrodimethylanilin* von Groll[4]). Beim Kochen dieser Di- und Trinitroderivate mit rauchender Salpetersäure entsteht anscheinend

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 6, 251. — [2]) Wurster und Morley, JB. f. 1879, 427. — [3]) JB. f. 1883, 706; vgl. auch Baither, diesen JB.: Ketone (Tetramethyldiamidothiobenzophenon). Schmelzpunkt 201°. — [4]) JB. f. 1886, 828.

eine *Verbindung* der Formel $C_6H[(NO_2)_3, OH, N(CH_3, NO_2)]$, hellgelbe Krystalle vorstellt. Dieselbe zersetzt kohlen Kalium unter Bildung eines durch viel kohlensaures Kaliu baren, allmählich erstarrenden Salzes.

O. Fischer und E. Hepp [1]) haben durch Beha *aromatischer Nitrosoamine* mit alkoholischer Salzsäure we *p-Nitrosoverbindungen* dargestellt. Statt der Salzsäure kan Bromwasserstoff dienen. — *Phenyl-α-naphtylnitrosoamin* beim Stehenlassen einer Lösung von *Phenyl-α-naphtyla* Eisessig mit fein gepulvertem Natriumnitrit (1 Mol.) an kühlen Orte in gelblichrothen, bei 92° schmelzenden Tafe geschieden. Nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkoh es nur noch schwach gelbroth gefärbt. Seine Lösung in 5 absolutem Aether und 2 Thln. absolutem Alkohol wird na satz von 1 Thl. alkoholischer Salzsäure rasch dunkelrot scheidet beim Stehen in grünen Blättchen ein *Chlorhydr* welches schon von Wasser theilweise zersetzt wird. Das abgeschiedene freie *p-Nitrosophenyl-α-naphtylamin*, $C_{16}H$ krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in gelbbraunen chen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 150°, welche von c trirter Schwefelsäure mit brauner Farbe aufgenommen w Bei der Reduction der Verbindung mit Zinn und Salzsäur steht eine *Amidoverbindung*. — *p-Nitroso-α-dinaphty* $C_{20}H_{14}N_2O$, ergab sich auf analoge Weise aus dem *α-Dina nitrosoamin* [3]). Sein *Chlorhydrat* stellt grüne Nadeln vor freie Nitrosoverbindung erscheint aus verdünntem Alkohol Methylalkohol in dünnen, rothen Blättchen oder braun Nadeln vom Schmelzpunkt 169°. Bei der Reduction gie eine *Amidoverbindung*. — Die vom *β*-Naphtylamin abstamm Nitrosamine liefern bei der Behandlung mit alkoholischer säure zunächst ebenfalls Nitrosoderivate, welche später in lose, starke Basen übergehen. *β-Aethylnaphtylnitrosoamin*, w

---

[1]) Ber. 1887, 1247. — [2]) JB. f. 1886, 781. Dort mufs stehen *M phenylnitrosoamin* statt *Methylphenylnitrosoanilin*. — [3]) Landsho f. 1878, 473 (dort *Nitrosodinaphtylamin* genannt).

bei 56° schmolz, während Henriques[1]) 49° angegeben hatte, liefert mit stark verdünnter, alkoholischer Salzsäure bei niedriger Temperatur eine intensiv rothgelbe Flüssigkeit, welche das *Chlorhydrat* des *α-Nitroso-β-äthylnaphtylamins* enthält und beim Eintragen in kalte Ammoniaklösung die Nitrosobase in grünen Krystallen abscheidet. Letztere erscheint aus Benzol in grünen, bei 108° schmelzenden Prismen. Wird dagegen mit concentrirter, alkoholischer Salzsäure gearbeitet, so scheiden sich nach einiger Zeit farblose Nadeln des *Chlorhydrats* $(C_{12}H_{10}N_2 . HCl)_2 . 3H_2O$, des *Aethenyl-ββ-naphtylendiamins*, $C_{10}H_6$=[–NH–C(CH_3)=N–], ab. Dessen *Platindoppelsalz*, $(C_{12}H_{10}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4 . 3H_2O$, löst sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol und erscheint aus stark verdünntem Alkohol in feinen, gelben Nadeln. Natronlauge scheidet die freie Anhydrobase als Harz ab, welches in der Nähe der Thermometergrenze unzersetzt siedet, sich schwer in heifsem Wasser löst und daraus in weifsen Warzen vom Schmelzpunkt 168° krystallisirt. Aus Methylalkohol ergiebt sich die Base in diamantglänzenden Prismen, welche 1 Mol. Methylalkohol enthalten und schon bei 75° schmelzen. Ihr *schwefelsaures Salz* löst sich ziemlich leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol und erscheint aus ersterem in weifsen Nadeln. Das sehr schwer in kaltem Alkohol oder Wasser lösliche *Pikrat* krystallisirt aus heifsem Alkohol in schwefelgelben, haarförmigen Nädelchen. Auch das *Chromat* ist schwer löslich. Zinn und Salzsäure lassen diese Base unverändert. — Das *Tetrahydrochinolinnitrosoamin* von Hoffmann und Königs[2]), welches zuvor mit Wasserdampf destillirt worden sein mufs, giebt bei der Behandlung mit 1 Thl. alkoholischer Salzsäure in der Kälte eine gelbrothe Lösung, aus welcher sich nach längerer Zeit braune Krystalle abscheiden. Aus der wässerigen Lösung der letzteren wird durch Ammoniak eine *Base*, $C_9H_{10}N_2O$, in gelbgrünen Flocken gewonnen, welche sich in Aether mit grüner Farbe lösen und aus Benzol in stahlblauen, bei 134° schmelzenden Krystallen resultiren. Bei der

[1]) JB. f. 1884, 790 (dort als *Nitrosoäthyl-β-naphtylamin* bezeichnet). — [2]) JB. f. 1883, 1320 (dort als „Nitrosoverbindung" bezeichnet).

Reduction dieser Base erhält man ein *Amidohydrochinoli*
Nitrosopiperidin (das Nitrosoamin) lieferte mit alkoholischer
säure nur Piperidin. — Wie das p-Nitrosomethylanilin [1])
sich auch andere *p-Nitrosobasen* in verdünnten Alkalilauger
werden durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Aus den
centrirten alkoholischen Lösungen von *p-Nitrosomonomethyla*
p-Nitrosomonoäthylanilin und *p-Nitrosodiphenylamin* [2]) w
durch Zusatz der berechneten Menge Natriumalkoholat
alkoholischer Natronlauge und vorsichtiges Versetzen mit A
die *Natriumsalze* jener Nitrosoverbindungen niedergeschl
Das *Natriumsalz*, $C_7H_8N_2O.NaOH$, des p-Nitrosomethyla
resultirt in gelben Nadeln und löst sich unter sofortiger
ciation sehr leicht in Wasser. Das Natriumsalz des p-Ni
äthylanilins ist gelb, dasjenige des p-Nitrosodiphenylamins
roth. *p-Nitrosodimethylanilin* und *p-Nitrosodiäthylanilin* l
unter gleichen Verhältnissen sofort *Tetramethyl-* resp. *Tetra*
diamidoazoxybenzol neben einer noch nicht rein gewon
Natriumverbindung. — *p-Nitrosodiphenylamin* giebt beim Er
mit alkoholischer Salzsäure [3]) auf 100° *Indulin* und mit
schüssigem Anilin grofse Mengen von *Azophenin*.

Dieselben [4]) machten weitere [5]) Mittheilungen über *N*
amine und *Nitrosobasen*. Zur Darstellung des *α-Nitroso-β-*
naphtylamins, $C_{10}H_6(NO)NHC_2H_5$ [5]), wird *β-Aethylnaphtyla*
amin (5 g) mit absolutem Alkohol (5 g) versetzt, das Gemisc
Eis abgekühlt, alkoholische Salzsäure (5 g) hinzugefügt un
3 Stunden auf Eis oder 1½ Stunden bei 5 bis 8° stehe
lassen. Sodann giefst man in Wasser und fällt das gelb
Filtrat mit Ammoniak. Das aus Benzol umkrystallisirte Pr
schmilzt bei 120 bis 121° und nicht bei 108°, wie in der v
Abhandlung (siehe oben) angegeben worden war. Es stellt T
(nicht Prismen) vor. Seine *Salze* sind leicht löslich. Das
und das *Chromat* sind gelbroth gefärbt. Natriumnitrit fäll
einer Lösung der Verbindung in verdünnter Schwefelsäur

---

[1]) JB. f. 1886, 782. — [2]) Vgl. daselbst S. 781 ff. — [3]) Vgl. Diese
diesen JB.: Azoverbindungen (Azophenine und Induline). — [4]) Ber
2471. — [5]) Siehe die vorstehende Abhandlung.

gelblichweifses *Nitrosoamin*, welches aus Aether in langen dünnen Nadeln krystallisirt. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht dies Nitrosoamin in *Aethenyl-αβ-naphtylendiamin* (in der vorigen Abhandlung mit ββ- bezeichnet) über, welches auch beim Stehenlassen von α-Nitroso-β-äthylnaphtylamin mit alkoholischer Salzsäure bei 10 bis 15° resultirt. Um das Aethenyl-αβ-naphtylendiamin direct aus *β-Aethylnaphtylnitrosoamin* zu erhalten (siehe die vorstehende Abhandlung), wird dieses (10 Thle.) mit absolutem Alkohol (5 Thln.) übergossen, alkoholische Salzsäure (10 Thle.) hinzugefügt und nun längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Aus der resultirenden, gelbrothen Lösung scheiden sich gefärbte, kugelige Aggregate aus, welche nur zum Theil in heifsem Wasser löslich sind. Der unlösliche Theil giebt mit heifsem Alkohol eine schön blau fluorescirende Lösung und einen in concentrirter Schwefelsäure mit schön blauer Farbe löslichen Rückstand. Aus jener wässerigen Lösung krystallisirt beim Erkalten das *salzsaure Salz*, $C_{12}H_{10}N_2 . HCl . 2H_2O$, der Anhydrobase in feinen Nadeln heraus. Aus Alkohol ergiebt sich das Salz frei von Krystallwasser. Die Base ist identisch mit dem *αβ-Aethenylnaphtylendiamin*, welches nach Jacobson[1]) bei der Reduction von *α-Mononitro-β-acetnaphtalid* mit Zinnchlorür und Salzsäure entstehen soll. Fischer und Hepp erhielten bei der so bewirkten Reduction als Hauptproduct ein in Wasser leicht lösliches Salz einer in alkoholischer Lösung schön violett fluorescirenden *Base*, die von der Anhydrobase verschieden ist. Dagegen entstand letztere ganz glatt bei Ausführung der Reduction mit Zinn und Eisessig. Durch allmähliches Versetzen einer auf 40° erwärmten Lösung der Anhydrobase in 15 Thln. 80 procentigem Alkohol mit alkoholischer Bromlösung, bis letztere nicht mehr entfärbt wird, Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Natronlauge resultirt ein *Bromderivat*, welches sich bei 339° zersetzt. — Wenn man *β-Phenylnaphtylnitrosoamin* (20 g) mit absolutem Alkohol (200 g) und unter guter Kühlung mit alkoholischer Salzsäure (40 g) versetzt, so färbt sich

---

[1]) JB. f. 1881, 647; f. 1882, 781.

die Flüssigkeit rasch tief rothgelb und wird beim Stehen
gelb. Aus der Lösung liefs sich *Naphtophenazin* [1]) in schle
Ausbeute gewinnen. — Das oben beschriebene *α-Nitroso-β-*
naphtylamin ergiebt sich auch beim Erhitzen von *α-Nitrosona*
mit *Aethylaminlösung* auf 100°. — *Nitrosoanilin*, $C_6H_4(NO)$
wird durch halbstündiges Erhitzen von *Nitrosophenol* (1 Thl.
Salmiak (5 Thln.), trockenem, essigsaurem Ammonium (10 T
und etwas kohlensaurem Ammonium auf dem Wasserbade
halten. Es fällt beim Eintragen des dunkelgrünen React
productes in kaltes Wasser in dunkelgrünen Krystallen ni
welche sich aus heifsem Benzol, unter Anwendung von T
kohle, in schönen, stahlblauen, gekrümmten Nadeln vom Sch
punkt 173 bis 174° ausscheiden. Beim Kochen der Verbin
mit Natronlauge tritt Ammoniak aus und es resultirt eine
braune Lösung von Nitrosophenolnatrium. Nitrosoanilin löst
in Wasser mit grasgrüner Farbe. Seine gelbe Lösung in
dünnter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Natrium
tief dunkelbraun und entwickelt bald darauf Stickstoff. —
Nitrosophenylglycin (*Phenylglycinnitrosoamin*) von Schwe
lieferte durch Lösen desselben (1 Thl.) in absolutem A
(2 Thln.) und Zusatz von alkoholischer Salzsäure (3 Thln.)
rothe Lösung, aus welcher sich beim Stehen als blaurothe, b
rige Krystallmasse eine *Diazoverbindung*, $C_6H_6N_3OCl$, aussc
Letztere halten Dieselben für ein *Diazosalz*, C_6H_4=[–NH(OH
=NCl], des *Phenylhydroxylamins*. Das Product wurde mit A
gewaschen, in kaltem Alkohol gelöst und das hellgelbe F
mit Aether gefällt. Die Verbindung explodirt beim Erhitzen
wird schon durch kaltes Wasser unter Entwickelung von S
stoff zersetzt. Concentrirte Salzsäure löst den Körper auf,
ihn selbst in der Siedehitze wesentlich zu zersetzen. Das in g
Blättchen ausfallende *Platindoppelsalz*, $(C_6H_6N_3OCl)_2 . PtCl_4$,
durch kochendes Wasser zersetzt. Beim Kochen der Diaz

---

[1]) Witt, dieser JB.: Azoverbindungen (Azine); Zincke und La
daselbst, Azoderivate des Phenyl-β-naphtylamins. — [2]) JB. f. 1878
(Nitrosophenylglycocoll).

bindung mit Wasser entsteht eine braunrothe *Substanz*, welche Silber- und Kupferoxydsalze kräftig reducirt. Das freie *Phenylhydroxylamin* konnte nicht erhalten werden. Dagegen resultirte beim Kochen jenes Diazosalzes mit absolutem Alkohol eine Verbindung, $C_{12}H_{12}N_2O_2$, welche als *Diphenyldihydroxylamin*, $[(OH)NHC_6H_4-]_2$, aufzufassen ist. Bei der Reaction wird Stickstoff frei. Aus dem schwach sauren Verdampfungsrückstande führt Wasserdampf das Diphenyldihydroxylamin als ein gelbliches, aromatisch riechendes Oel fort, welches nach dem Aufnehmen mit Aether, Trocknen der Lösung und Verdunstenlassen im Vacuum destillirt wurde, wobei es bei 200° unter theilweiser Zersetzung überging. Die Verbindung hat schwach basische Eigenschaften. Ihre Lösung in concentrirter Salzsäure scheidet beim Verdampfen ein leicht lösliches *Chlorhydrat* in dicken Krystallen ab. Leichter wird dieses Salz durch Versetzen einer Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure erhalten. Die Base reducirt ammoniakalische Silberlösung sofort, Fehling'sche Lösung erst bei längerem Kochen; Zinn und Salzsäure führen sie glatt in Benzidin über. Aufser dem Diphenyldihydroxylamin entstehen bei Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf obiges Diazosalz noch andere *Basen*. *Phenylglycin* liefert mit alkoholischer Salzsäure bei 170° eine reducirende *Verbindung*. — Auch in der rothen Mutterlauge von jenem Diazosalze war eine sehr stark reducirende *Base* enthalten.

L. Wacker [1]) hat die *Nitrosoamine* des (*Normal-*) *Propylanilins*, *Isobutylanilins* und *α-Dinaphtylamins* dargestellt und sie in die isomeren *Nitrosobasen* übergeführt. — *n-Propylphenylnitrosoamin* wurde durch Lösen von Normalpropylanilin in überschüssiger, verdünnter Salzsäure, Zusatz von Natriumnitrit unter guter Abkühlung, sofortiges Ausziehen der mit Kochsalz versetzten Flüssigkeit mit Aether u. s. w. gewonnen. Es läfst sich durch Destilliren mit Wasserdampf reinigen. Um dasselbe in *p-Nitroso-*(*normal-*) *propylanilin*, $C_6H_4{=}[-N{-}O{-}NH(C_3H_7){-}]$, überzuführen, wird dasselbe (1 Thl.) in Aether (2 Thln.) gelöst und mit kalt gesättigter, alkoholischer Salzsäure (4 Thle.) versetzt. Bei mehr-

[1]) Ann. Chem. 243, 290.

stündigem Stehen scheidet sich das salzsaure Salz der Nitr
verbindung in hellgelben Krystallen aus. Die durch Ammo
in blauen Krystallen ausgefällte freie Nitrosoverbindung ist
schwer in Wasser, leicht in Benzol, Aether und Alkohol, n
in Petroleumäther löslich. Sie erscheint aus wässerigem Alk
in langen, stahlblauen, bei 59° schmelzenden Nadeln. Da
Wasser leicht lösliche *Chlorhydrat*, $C_9H_{13}N_2O.HCl$, wird aus
saurer, alkoholischer Lösung durch Aether in feinen Nadeln
geschieden. Auch das *Sulfat*, *Oxalat* und *Pikrat* krystallis
gut. *p-Nitrosopropylanilinnitrosoamin* (*p-Nitrosopropylphenylnit*
amin), $C_9H_{11}N_3O$, wird durch Lösen des Chlorhydrats der vor
Verbindung in wenig Wasser, Zusatz von etwas Salzsäure
wenig mehr als der berechneten Menge einer concentrirten Lös
von Natriumnitrit in der Kälte in grünlichen Blättchen erha
Nach dem Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol schmilz
bei 69°. Der Körper wird nicht von Wasser, leicht von Ae
und Alkohol aufgenommen. Er giebt sehr schön die Lie
mann'sche Reaction der Nitrosoamine. *Propyl-p-phenylendia*
$C_6H_4{=}[-NH_{2[4]}, -NHC_3H_7]$, wird durch Eintragen einer wässer
Lösung von salzsaurem p-Nitrosopropylanilin in mit etwas S
säure versetzte Zinnchlorürlösung gewonnen. Nach dem
dampfen und Erkaltenlassen krystallisirt das *Zinnchlorürdo*
salz in Tafeln aus. Zersetzt man dieses mit Natronlauge, z
mit Aether aus und versetzt die getrocknete, ätherische Lös
mit alkoholischer Salzsäure, so fällt das *Chlorhydrat* als amor
weiſse, leicht in Wasser lösliche Masse nieder. Dasselbe li
durch Lösen in Wasser und Zusatz von Alkali die freie Base
weiſse Fällung, welche aus einem Gemische von Benzol
Ligroïn in concentrisch gruppirten Aggregaten krystallisirt.
Propyl-p-phenylendiamin siedet unzersetzt bei etwa 281° (unco
löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Lig
Das *salzsaure Salz* $C_6H_4(NH_2)NHC_3H_7.2HCl$, krystallisirt
schwach verdünntem Alkohol in Tafeln, aus Wasser in Blättc
Beim Kochen des Salzes mit Natronlauge und Wasser bi
sich p-Nitrosophenol und Propylamin. — *p-Nitrosoïsobutylan*
$C_{16}H_{14}N_2O$, welches, wie die folgenden Verbindungen, analog

betreffenden Propylverbindung dargestellt wurde, krystallisirt aus concentrirtem Alkohol in stahlblauen, bei 93 bis 94° schmelzenden Krystallen, aus verdünntem Alkohol in blauen Blättchen. Das *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{14}N_2O.HCl$, bildet hellgelbe Nadeln. *p-Nitrosoïsobutylanilinnitrosoamin* (*p-Nitrosoïsobutylphenylnitrosoamin*), $C_6H_4=[-N-O-N(NO)(C_4H_9)-]$, stellt hellgrüne, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser nicht, in kaltem Ligroïn schwer lösliche Blättchen vor. *Isobutyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4=[-NH_2,-NH(C_4H_9)]$, erscheint aus Aether oder aus einer Mischung von Benzol mit Ligroïn in Blättchen vom Schmelzpunkt 39°, die unzersetzt destilliren. Das *Chlorhydrat* krystallisirt aus schwach verdünntem Alkohol in weifsen, leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol und nicht in Aether löslichen Blättchen. Beim Kochen von salzsaurem p-Nitrosoïsobutylanilin mit Natronlauge und Wasser entstehen p-Nitrosophenol und Isobutylamin. — Das *Nitrosoamin*, $C_{10}H_7N(NO)C_{10}H_7$, des *α-Dinaphtylamins* wurde durch Lösen von α-Dinaphtylamin [1]) in möglichst wenig Eisessig und Eintragen der berechneten Menge festen Natriumnitrits unter guter Kühlung als feste Abscheidung erhalten, deren Reinigung nicht gelang. *(p-)α-Nitroso-α-dinaphtylamin*, $C_{10}H_7=[-N-O-NH(C_{10}H_7)-]$ [2]), ergab sich durch Versetzen des Nitrosoamins mit 2 bis 3 Thln. Aether und 1 Thl. alkoholischer Salzsäure, drei- bis vierstündiges Stehenlassen, Waschen des ausfallenden Chlorhydrats mit Alkohol und Aether, Zersetzen desselben mit Wasser und Ammoniak, sowie Umkrystallisiren der Fällung aus heifsem Alkohol unter Wasserzusatz in rothen Blättchen bis Nadeln vom Schmelzpunkt 169°. Es ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Chloroform und Aether, ziemlich leicht in Eisessig, schwerer in Ligroïn löslich. Bei der Reduction der Verbindung in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür in der Wärme entsteht, nach vorübergehender Blaufärbung der Flüssigkeit, *α-Monoamido-α-dinaphtylamin*, $C_{10}H_6(NH_2)NHC_{10}H_7$,

---

[1]) JB. f. 1872, 632. — [2]) Vgl. Fischer und Hepp, diesen JB. S. 862.

welches aus heifsem Benzol in wachsgelben, mikroskopischen K
stallen resultirt, sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Essigä
und Eisessig, schwer in Ligroïn und Petroleumäther löst. Aus e
ätherischen Lösung der Base fällt alkoholische Salzsäure
Chlorhydrat. Dieselbe Base entsteht bei der Reduction
Nitrosoverbindung in alkoholischer Lösung mit Schwefelam
nium in der Kälte. Wenn man in verdünnte Schwefelsäure u
Erhitzen mit Wasserdampf eine alkoholische Lösung des Nitr
körpers einträgt, die beim Erkalten sich ausscheidenden Na
in Natronlauge löst und das Filtrat mit verdünnter Schwefels
fällt, so resultirt *α-Nitroso-α-naphtol* [1]) neben α-Naphtylamin
Nitroso-α-naphtylphenylamin [2]) liefert bei der Reduction *α-M
amidophenylnaphtylamin*, $C_{10}H_6(NH_2)NHC_6H_5$, welches aus B
zol in Blättchen und aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpu
148° krystallisirt. Letzteres ist nur in heifser Salzsäure leicht lös
Beim Versetzen dieser Lösung mit α-Naphtol, Natriumnitrit
Soda resultirt ein rother Azofarbstoff. Beim Kochen des Nitr
α-naphtylphenylamins (*Nitrosophenyl-α-naphtylamins*) mit
dünnter Schwefelsäure resultiren α-Nitroso-α-naphtol und An

E. Kock [3]) berichtete über einige *aromatische Nitrosobasen*
p-Nitrosoäthyl-o-toluidin [4]) liefert bei der Reduction *Monoä
o-toluylendiamin*, $C_9H_{14}N_2$, welches bei 264° (corr.) siedet
ein farbloses, leicht in Aether lösliches, in der Kälte nicht
starrendes Oel bildet. Das *Chlorhydrat*, $C_9H_{14}N_2 . 2HCl$,
aus ätherischer Lösung der Base beim Einleiten von Salzsä
gas nieder. Es schmilzt bei 124° unter Zersetzung und zerfl
an der Luft. Bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff
darauf mit Eisenchlorid giebt das Salz einen blauvioletten F
stoff. — *p-Nitrosomethyl-o-toluidin*, $C_8H_{10}N_2O$, resultirt d
Stehenlassen einer ätherischen Lösung von o-Tolylmethylnitr
amin mit alkoholischer Salzsäure, Zerlegen des sich ausschei

[1]) Fuchs, JB. f. 1875, 446. (Weifses Nitrosonaphtol. Das daraus d
Oxyd mit Ferricyankalium entstehende *α-Nitro-α-naphtol* schmolz bei
bis 164°; vgl. auch bei Fuchs, daselbst.) — [2]) Fischer und Hepp, d
JB. S. 862. — [3]) Ann. Chem. **243**, 307. — [4]) Fischer und Hepp
f. 1886, 783.

den *Chlorhydrats* mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Benzol in moosgrünen, bei 151° schmelzenden Blättchen. Es liefert beim Kochen mit verdünnter Natronlauge Methylamin und *p-Nitroso-o-kresol* [1]). Das salzsaure p-Nitrosomethyl-o-toluidin wird durch concentrirte Salzsäure aus wässeriger Lösung in gelben, würfelähnlichen Krystallen abgeschieden, welche 1 Mol. Wasser enthalten. Bei der Oxydation des p-Nitrosomethyl-o-toluidins mit übermangansaurem Kalium, welche in verdünnter Lösung vor sich gehen mufs, entsteht *p-Mononitromethyl-o-toluidin*, $C_8H_{10}N_2O_2$. Dieses läfst sich durch ein Gemisch von Aether und Chloroform ausziehen und aus Benzol umkrystallisiren. Es bildet kleine, grüngelbe, bei 134° schmelzende Nadeln und ist nur schwach basisch. Das p-Nitrosomethyl-o-toluidin liefert in saurer Lösung mit Natriumnitrit anscheinend eine *Nitroverbindung* statt des erwarteten *p-Nitrosomethyl-o-tolylnitrosoamins.* Das Product krystallisirt aus heifsem Wasser in kaffeebraunen, bei 161° schmelzenden, in Aether, Benzol und Chloroform schwer löslichen Blättchen. Mit den Naphtolen giebt das p-Nitrosomethyl-o-toluidin *Farbstoffe*; so liefert es mit *β-Naphtol* in essigsaurer Lösung bei 120° eine violette Schmelze, welche sich nach dem Waschen mit Wasser in Alkohol löst und alsdann auf Zusatz von Salzsäure ein *Hydrochlorat* in schwarzen, glänzenden Blättchen liefert, deren Lösung in Wasser violettroth gefärbt ist und auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure blau wird. — *α-Naphtyläthylnitrosoamin* wird aus α-Aethylnaphtylamin in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit erhalten. Die ätherische Lösung des Nitrosoamins scheidet auf Zusatz alkoholischer Salzsäure fast sofort das *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{12}N_2O.HCl$, des *p-Nitroso-α-äthylnaphtylamins* ab. Aus einer Lösung dieses Salzes in überschüssiger, verdünnter Natronlauge fällt Kohlensäure das freie p-Nitroso-α-äthylnaphtylamin, welches aus Benzol umkrystallisirt werden kann, sich leicht in Benzol, Alkohol und Chloroform, nicht in Ligroïn löst und unter Zersetzung bei 133° schmilzt. Das salzsaure Salz bildet olivengrüne, verfilzte, in verdünnter

[1]) Nölting und Kohn, JB. f. 1884, 1000.

Salzsäure sehr schwer lösliche Nadeln. Das *Pikrat*, $C_{12}H_{12}$
. $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in la
grünen, bei 174° unter Zersetzung schmelzenden, sehr schwe
Wasser löslichen Nadeln. Aus einer Lösung der Nitrosoverbind
in Natronlauge fällt überschüssige Natronlauge ein *Natrium*
$C_{12}H_{13}N_2O_2Na$, in weifsen, seideglänzenden, in Wasser, Alk
und Methylalkohol mit orangegelber Farbe leicht löslichen Sch
chen. Schon bei seiner Darstellung wird das p-Nitroso-α-ät
naphtylamin partiell in Aethylamin und *α-Nitroso-α-naph*
gespalten. Bei der Reduction mit Zinnchlorür liefert es *Ae*
α-naphtylendiamin, dessen *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{14}N_2 . 2HCl$,
Wasser in rosa gefärbten, bei 152° schmelzenden Blättchen
stallisirt. Beim Kochen dieses Salzes mit Chromsäuregem
entsteht in reichlicher Menge α-Naphtochinon vom Schmelzp
125°. *Pikrinsaures Aethyl-α-naphtylendiamin*, $C_{22}H_{22}N_8O_{14}$,
scheint aus heifsem Wasser in rothbraunen, bei 180° schmel
den, in Wasser und in Alkohol schwer löslichen Nadeln.
freie Base konnte ihrer grofsen Zersetzlichkeit halber nicht
lirt werden.

L. M. Norton und W. D. Livermore[2]) haben siede
verdünnte Salpetersäure auf weitere[3]) *substituirte*, *aromat*
Amidoverbindungen einwirken lassen. — *Methylacet-p-toluid* (*A*
monomethyl-p-toluidin[4]) ging bei zwei- bis drei- resp. ein-
zweistündigem Kochen mit 5- resp. 10 procentiger Salpeters
in ein *Trinitromethyl-p-toluidin* über, welches nach dem Um
stallisiren aus Alkohol bei 128 bis 130° schmolz. Beim Ko
mit verdünnter Kalilauge liefert letzteres neben Methylamin
scheinend das bei 83,5° schmelzende Dinitro-p-kresol (CH_3 :
: $OH:NO_2 = 1:3:4:5$)[5]), wonach jenes Trinitroderivat ein
nitronitroamin [$CH_3 : NO_2 : N(CH_3, NO_2) : NO_2 = 1:3:4:5$]
sein scheint. Ob dasselbe mit dem *Dinitro-p-kresylmethyln*
amin (Schmelzpunkt 138°) von van Romburgh[6]) identisch

[1]) Fuchs, JB. f. 1875, 446 (Weifses Nitrosonaphtol). — [2]) Ber.
2268. — [3]) Norton und Allen, JB. f. 1885, 863. — [4]) Thomsen, J
1877, 476; Claus und Steinberg, JB. f. 1883, 693. — [5]) Martius
Wichelhaus, JB. f. 1869, 454. — [6]) JB. f. 1884, 701.

ch zu entscheiden. — *Methylpropionyl-p-toluid* entsteht
hen von Methyl-p-toluidin mit Propionsäureanhydrid und
bei 266 bis 269° siedende Flüssigkeit. Beim Kochen der
ng mit verdünnter Salpetersäure resultirte wiederum obiges
ethyl-p-toluidin. — *Aethylacet-p-toluidin* ergab sich durch
von Aethyl-p-toluidin [1]) mit Acetanhydrid. Es bildet eine
258° siedende, nicht erstarrende Flüssigkeit und liefert
chen mit 10procentiger Salpetersäure ein *Trinitroäthyl-*
n vom Schmelzpunkt 106°, welches Dieselben mit dem
-kresyläthylnitroamin (Schmelzpunkt 116° [2]) für identisch
— *Aethylpropionyl-p-toluid*, welches sich durch Kochen
hyl-p-toluidin mit Propionylchlorid bildet, stellt eine
bis 271° siedende Flüssigkeit vor. Beim Kochen mit
tiger Salpetersäure geht es ebenfalls in obiges *Trinitro-*
oluidin über. — *Methylacet-α-naphtalid* (*Acetylmonomethyl-*
min), welches bei 95° und nicht bei 90 bis 91°, wie
off [3]) angegeben hatte, schmolz, entstand durch Be-
von α-Acetnaphtalid in Xylollösung mit Natrium und
did. Es lieferte beim Kochen mit 10procentiger Sal-
re ein bei 157,5° schmelzendes und aus einem Gemische
hylalkohol mit Wasser oder Aethylalkohol in gelben
n erscheinendes *Trinitromethyl-α-naphtylamin* oder viel-
nitro-α-naphtylnitroamin. Aus letzterem wurde durch
mit verdünnter Kalilauge und Fällen mit Säure das ge-
e Dinitro-α-naphtol oder Martiusgelb (Schmelzpunkt 138°)
. — E. J. Foſs stellte aus Natriumformanilid und Jod-
das *Methylformanilid* dar, welches bei etwa 250° siedet
+ 12,5° schmilzt. Durch Kochen mit 12,5procentiger
säure entstand aus letzterem das bei 174,5° (178°) schmel-
initromonomethylanilin [4]). — *Methyloxanilid*, welches durch
n von Methylanilin in alkoholischer Lösung mit Oxal-
nd Erhitzen des ausfallenden oxalsauren Methylanilins
bis 180° dargestellt wurde, ist eine Flüssigkeit vom

. f. 1883, 708 (Reinhardt und Städel). — [2]) JB. f. 1884, 702. —
1878, 473. — [4]) JB. f. 1882, 459; f. 1883, 705; f. 1885, 863.

Siedepunkt 249 bis 251°. Beim Kochen mit 10procentiger
petersäure erzeugt es ebenfalls das obige *Dinitromonomethylar*
(Schmelzpunkt 176 bis 177°), welches durch Kalilauge in das
113 bis 114° schmelzende *Dinitrophenol* (OH:NO_2:NO_2 =
:2:4) [1]) überführt wird. — *Acet-p-toluid* und *Dimethylacet*
wurden durch obige Salpetersäure nicht verändert.

P. Griefs und G. Harrow [2]) fanden, dafs *aromatische*
amine und deren *Carbonsäuren* sich mit gewissen *Zuckerarte*
eigenthümlichen Verbindungen umsetzen. Bei der Einwirk
von *Traubenzucker* auf *o-Diamidobenzol* (*o-Phenylendiamin*)
läuft die Reaction in verschiedener Weise, je nachdem eine S
zugegen ist oder nicht. Im letzteren Falle treten 2 Mol. Zu
mit 1 Mol. o-Diamin direct zusammen, indem nur eine ein
Verbindung resultirt. Dagegen entstehen bei Anwesenheit e
Säure wenigstens drei Verbindungen, von denen aber seither
zwei genauer untersucht wurden. Im letzteren Falle trete
1 Mol. Amin und Zucker unter Abgabe von 2 Atomen Was
stoff, der aber nicht frei austritt, und 1 resp. 2 Mol. Wasser
sammen. — Die in Abwesenheit von Säure aus o-Diamidobe
und Traubenzucker entstehende Verbindung wird als *Digl*
o-diamidobenzol, $C_6H_4=[-N=C_6H_{12}O_5]_2 . 2H_2O$, bezeichnet.
ihrer Darstellung werden die beiden Körper im Verhältnifs
1 : 2 Mol. gemischt, die Lösung mit Thierkohle entfärbt,
Syrup eingedampft, mit starkem Alkohol versetzt und die Fäll
aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Das Digluco-o-diamidobe
bildet feine, weifse, schon in kaltem Wasser leicht, in star
Alkohol und Aether fast nicht lösliche Nadeln von sehr bitte
Geschmack. Bei der Verkohlung verbreitet es Geruch n
brennendem Zucker. Alkalien und Mineralsäuren zersetzen
Körper leicht, ohne ihn aber einfach in Zucker und o-Diam
benzol zu spalten; derselbe reducirt Fehling'sche Lösung
dreht die Polarisationsebene des Lichtes stark nach links. Ei
chlorid färbt die wässerige Lösung intensiv gelbroth. — W
man concentrirte Lösungen von 2 Mol. Traubenzucker und 1
essigsaurem o-Diamidobenzol vermischt und das Filtrat läng

[1]) JB. f. 1886, 822. — [2]) Ber. 1887, 281, 2205.

etwa 30° stehen läſst, indem das verdampfende Wasser
t zu Zeit ersetzt wird, so scheiden sich bräunliche
e ab, deren Menge nach einem Monate nicht mehr zu-
Die Krystalle, welche aus *Anhydrogluco-o-diamidobenzol*,
$N{=}CH, -N{=}C-(CHOH)_3-CH_2OH].2H_2O$, bestehen, werden
iederholtes Umkrystallisiren aus Wasser rein gewonnen.
bindung bildet weiſse, ziemlich leicht in siedendem Wasser
kohol, nicht in Aether lösliche Nadeln von schwach
n Eigenschaften. Salzsäure oder Barytwasser zersetzen
längerem Kochen, indem im zweiten Falle eine rothe, in
unlösliche, *basische Verbindung* entsteht. Das Anhydro-
diamidobenzol schmeckt bitter und reducirt Fehling'sche
Eisenchlorid erzeugt damit keine Färbung. Bei kurzem
von *Digluco-o-diamidobenzol* mit sehr verdünnter Essig-
ntsteht ebenfalls Anhydrogluco-o-diamidobenzol, und zwar
iner sehr groſsen Menge einer syrupösen, noch zu unter-
en *Säure*. — Aus der Mutterlauge von der obigen Dar-
des Anhydrogluco-o-diamidobenzols krystallisirt nach
engen *Gluco-o-diamidobenzol*, $C_6H_4{=}[-NH-, -NH-]{=}CH$
$IOH)_3-CH_2OH$, heraus, welches aus heiſsem Wasser um-
sirt wird. Es bildet weiſse, ziemlich leicht in kaltem
und Alkohol, kaum in Aether lösliche Blättchen von
bitterem Geschmack und entschieden basischem Charakter.
ze mit Mineralsäuren krystallisiren zum Theil gut. Das
drat bildet weiſse, schon in kaltem Wasser sehr leicht
Blättchen. Die Base ist gegen kochende Säuren oder
ehr beständig und reducirt Fehling'sche Lösung nicht.
Mutterlauge von dieser Substanz ist noch ein weiterer,
äher untersuchter Körper enthalten. — Das von Hins-
durch Erwärmen von *m-p-Diamidotoluol* mit *Trau-*
r in alkoholischer Lösung erhaltene *Traubenzucker-*
toluol, $C_7H_6 = [-N = C_6H_{12}O_5]_2$, ist ein vollkommenes
n des Digluco-o-diamidobenzols (sie wäre daher als
-m-p-diamidotoluol zu bezeichnen; *B.*). Bei der Einwir-

eser JB.: Kohlenhydrate.

kung von Traubenzucker auf essigsaures m-p-Diamidotolu
hielten Dieselben nur *Gluco-m-p-diamidotoluol*, C_6H_3(
=[–NH–, –NH–]=CHCO–(CHOH)$_3$–CH_2OH, nicht aber Anh
gluco-m-p-diamidotoluol. Ersteres bildet weiſse, ziemlich
in Wasser lösliche, schwach bitter schmeckende Wärzchen un
hält sich sehr analog dem Gluco-o-diamidobenzol. — *Gluco-*
amidobenzoësäure, $C_6H_3(CO_2H)$=[–NH–, –NH–]=CHCO–(CH
–CH_2OH, resultirt durch Vermischen der siedenden, conce
ten, wässerigen Lösungen von 1 Mol *γ-Diamidobenzoë*
($CO_2H:NH_2:NH_2$ = 1 : 2 : 3) und 2 Mol. *Traubenzucker*,
mehrstündiges Erhitzen auf 90° und Eindampfen zur Kry
sation. Die aus heiſsem Wasser umkrystallisirte Substanz b
silberglänzende, schwer in heiſsem, sehr schwer in kaltem W
nicht in Alkohol und Aether lösliche Blättchen. Beim Er
schmilzt die Verbindung unter Zersetzung und Verbreitun
Geruch nach verbrennendem Zucker. Sie ist fast ohne Gesch
reagirt nur schwach sauer und ist beständig gegen koc
Alkalien oder Säuren. Wie die Amidosäuren verbindet si
mit Säuren und mit Basen. Das *Chlorhydrat*, C_6H_3(C
=[–NH–, –NH–]=$C_6H_{10}O_5$. HCl, krystallisirt aus Wasser in we
sehr leicht schon in kaltem Wasser und Alkoh löslichen
chen. Das *Baryumsalz*, ($CO_2C_6H_3$=[–NH–, –NH–]=$C_6H_{10}O$
wird durch Alkohol als weiſse, amorphe Masse gefällt. Die
dreht in saurer wie alkalischer Lösung die Polarisations
des Lichts nach rechts, und zwar in letzterem Falle etwa
mal so stark als im ersteren. Fehling'sche Lösung wird
die Säure nicht reducirt. Das neben dieser Verbindung
stehende Product ist noch zu untersuchen. — *Malto-γ-dia*
benzoësäure, $C_6H_3(CO_2H)$=[–NH–, –NH–]=$C_{12}H_{20}O_{10}$, entste
genau analoger Weise wie die vorige Verbindung. Sie ers
aus kochendem Wasser in weiſsen, mikroskopischen Näde
oder Blättchen, die sich ziemlich leicht in heiſsem, schw
kaltem Wasser, fast nicht in Alkohol und Aether lösen.
Körper reducirt Fehling'sche Lösung nicht und giebt mit
chlorid keine Färbung. Er verbindet sich mit Säuren und
und verhält sich auch sonst sehr analog der vorigen Verbin

umsalz, $[CO_2C_6H_3=(-NH-,-NH-)=C_{12}H_{20}O_{10}]_2Ba$, ergab
ine in Wasser sehr leicht lösliche, gummiartige Masse. —
en [1]) erhielten aus *Arabinose* und *o-Diamidobenzol* nur
bindungen, von welchen die eine gummiartig war und
er untersucht wurde. Die andere, das *Arabino-o-diamido-*
$H_4=[-NH-,-NH-]=C_5H_8O_4$, wird durch Vermischen der
oder mit etwas Essigsäure versetzten wässerigen Lösungen
l. o-Diamidobenzol und 2 Mol. Arabinose, wiederholtes
en bis fast zur Trockne, Aufnehmen mit Wasser und
llisiren der abgeschiedenen Krystalle aus heifsem Wasser
, schwer in kochendem Wasser, sehr schwer in sieden-
hol, fast nicht in Aether löslichen Nädelchen erhalten.
kt schwach bitter, reagirt neutral, reducirt Fehling'sche
icht und dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach
)er Körper ist vorzugsweise basischer Natur, löst sich
leicht in Kalilauge. Er schmilzt unter Zersetzung bei
verbreitet bei stärkerem Erhitzen Geruch nach ver-
em Zucker. Concentrirte Salzsäure oder Kalilauge grei-
bei längerem Kochen nicht an. — Das *Chlorhydrat*,
$O_4.HCl$, ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich und
rt daraus in kugeligen Gebilden. Von heifser, verdünnter
wird es ziemlich schwer aufgenommen. Das *Brom-*
$_{11}H_{14}N_2O_4.HBr$, ähnelt sehr dem Chlorhydrate. — Das
er vorigen Base aus *Arabinose* und *m-p-Diamidotoluol*
ende, noch schwerer lösliche *Arabino-m-p-diamido-*
$H_3(CH_3)=[-NH-, -NH-]=C_5H_8O_4$, bildet schwach bitter
nde, weifse Nädelchen vom Schmelzpunkt 238°. Es ähnelt
vorigen Base. — *Arabino-γ-diamidobenzoësäure*, C_6H_3
$-NH-,-NH-]=C_5H_8O_4.2H_2O$, entsteht neben einer gummi-
ubstanz, wenn *Arabinose* in der vorstehend beschriebenen
f *γ-Diamidobenzoësäure* $(CO_2H:NH_2:NH_2 = 1:2:3)$
)ie Verbindung krystallisirt aus Wasser in Nadeln oder
Das *Ammoniumsalz* dissociirt sich beim Eindampfen der
n Lösung auf dem Wasserbade. Die Säure ist sehr

1887, 3111.

schwer in heifsem Alkohol oder Wasser, kaum in Aether lö
sie schmeckt schwach säuerlich, röthet Lackmuspapier, dre
Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, schmilzt unte
setzung bei 235° und reducirt die Fehling'sche Lösung
Sie liefert mit Basen und mit Chlorwasserstoff Salze. Selbs
concentrirte Alkalilauge oder Salzsäure zersetzen die Verbi
bei längerem Kochen nicht. Das *Baryumsalz*, ($C_{12}H_{13}N_2O$
wird aus wässeriger Lösung durch Alkohol amorph n
geschlagen. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_{13}N_2O_6Ag$, ist ein weifser, in
rigem Ammoniak löslicher Niederschlag. Das *Chlorh*
$C_{12}H_{14}N_2O_6 . HCl$, erscheint aus heifser, verdünnter Salzsä
weifsen Nadeln, die schon von kaltem Wasser zersetzt werd
Galacto-o-diamidobenzol, $C_6H_4{=}[-NH-, -NH-]{=}C_6H_{10}O_5$, en
neben einer gummiartigen Substanz, wenn *Galactose* auf
amidobenzol einwirkt. Es ähnelt sehr dem Arabino-o-dia
benzol, namentlich auch in der grofsen Beständigkeit
Säuren und Alkalien. Die weifsen, bitter schmeckende
246° unter Zersetzung schmelzenden Nädelchen lösen sich s
in heifsem Wasser, noch schwerer in kochendem Alkohol,
in Aether und reduciren die Fehling'sche Lösung nicht
salzsaure Lösung dreht rechts. Das *Chlorhydrat*, ($C_{12}H_1$
$. HCl)_2 . 3H_2O$, stellt weifse, schon in kaltem Wasser sehr
lösliche Nädelchen vor. Das *Bromhydrat*, $C_{12}H_{16}N_2O_5 . HBr$,
sehr leicht in Wasser, sehr schwer in Salzsäure lösliche
chen, Wärzchen oder Blättchen. — *Galactose-γ-diamidobenzoë*
$C_6H_3(CO_2H){=}[-NH-, -NH-]{=}C_6H_{10}O_5 . H_2O$, bildet Wärzche
Nädelchen und stimmt in ihren Eigenschaften völlig mi
Arabino-γ-diamidobenzoësäure überein.

M. Loeb [1]) berichtete in einer „Das Phosgen und sein
kömmlinge, nebst einigen Beiträgen zu deren Kenntnifs"
schriebenen Abhandlung über die Einwirkung von *Phosge*
Cyan auf *Amidine*. Die Versuche über das Verhalte
Aethenyldiphenyldiamin und *Benzenyldiphenyldiamin* gegen
gen und von ersterem gegen Cyan sind bereits besproche

[1]) Chem. Centr. 1887, 635 (Ausz.).

— Das aus Anilin, Propionsäure und Phosphortrichlorid
stellte *Propenyldiphenyldiamin* schmilzt bei 105°, das in
ger Weise erhaltene *Butenyldiphenyldiamin* bei 106,5° und
obutenyldiphenyldiamin bei 79°. — Die aus Propenyldiphe-
min und Phosgen in geringer Menge erhaltene krystalli-
Verbindung war sehr zersetzlich und schmolz bei 76°. —
yldi-p-tolyldiamin gab beim Erhitzen mit Phosgen in
lösung und in geschlossenem Rohre auf 60° neben Carbo-
geringe Mengen einer bei 108° schmelzenden Verbindung:
≡[=NC_7H_6COCl, –NC_7H_7COCl]. — Das *Aethenyldi-o-tolyl-*
, welches aus o-Toluidin, Eisessig und Phosphortrichlorid
nen wurde, schmilzt bei 45 bis 47°. — Die durch Einwir-
von Cyan auf Aethenyldiphenyldiamin erhaltene Substanz,
$N_4.H_2O$ [2]), vom Schmelzpunkt 165°, liefert mit Mineral-
hauptsächlich Anilin und Essigsäure und beim Kochen
alilauge Cyananilin u. s. w. — Mit *Carbazol*, *Succinimid*
Phtalimid verbindet sich Phosgen nicht; *Hydrazobenzol*
durch letzteres in Benzidin übergeführt. *Thioharnstoff*
nicht mit Phosgen, während *o-Amidophenylmercaptan* durch
es sehr leicht in die *Oxymethenylverbindung* C_6H_4=[–N=,
C(OH) verwandelt wird. — *Benzenylamidomercaptan* rea-
nicht mit Phosgen.

t. Niementowski [3]) veröffentlichte eine weitere [4]) Ab-
ng über *Anhydroverbindungen.* Er erhielt durch Reduction
etylderivate von m-Nitro-p-methyltoluidin [5]) und m-Nitro-
ltoluidin [6]) glatt Anhydrobasen. — Zur Darstellung von
nonitro-p-methylacettoluid, $(CH_3)_{[1]}C_6H_3(NO_2)_{[3]}N_{[4]}(CH_3)$
O), wird das m-Nitro-p-methyltoluidin mit etwas mehr als
rechneten Menge Acetanhydrid mehrere Stunden gekocht,
oduct fractionirt destillirt, der bei 250 bis 300° siedende
n Aether gelöst, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet,

B. f. 1885, 917; f. 1886, 785. Das Chlorid, $C_{16}H_{12}N_2Cl_2O_2$, ist nicht,
t steht, aus 2 Mol. Aethenyldiphenyldiamin mit 1 Mol., sondern
r als 1 Mol. Phosgen erhalten worden. (*B.*) — [2]) JB. f. 1886, 788.
$_{16}H_{14}N_2.H_2O$, wie Chem. Centr. 1887, 636 steht! (*B.*) — [3]) Ber.
74. — [4]) JB. f. 1886, 846. — [5]) JB. f. 1885, 885. — [6]) Daselbst, S. 884.

verdunstet und der Rückstand wiederholt im Vacuum umdestil
Die unter 270 mm Druck bei 250 bis 255° destillirenden Anth
erstarren zu kleinen Platten, welche nach dem Umkrystallis
aus Aether bei etwa 64° schmelzen und in allen gewöhnlic
Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind. Aus den Lösungen
concentrirten Mineralsäuren wird der Körper durch Wasser
der ausgefällt. Das gelbe *Pikrat* fällt aus alkoholischer Flüs
keit krystallinisch nieder, schmilzt bei 210 bis 212° unter Z
setzung und ist ziemlich beständig. — Wenn das Acetylder
mit Zinn und concentrirter Salzsäure unter Abkühlung du
fliefsendes Wasser reducirt, darauf die Flüssigkeit verdünnt,
überschüssiger Natronlauge versetzt und die in feinen, wei
Nadeln ausfallenden Basen nach dem Trocknen mit Benzol
kocht werden, so geht ***Methyläthenyldiamidotoluol***, $(CH_3)_{[1]}C$
$=[-N_{[3]}=C(CH_3)-N_{[4]}(CH_3)-]$, in Lösung, welches aus Benzol o
Aether krystallisirt und darauf zweimal umsublimirt wird. D
selbe bildet Würfel, Blättchen oder Nadeln und schmilzt
142°. Durch Umkrystallisiren wird der Schmelzpunkt her
gedrückt. Die Dämpfe der Verbindung reizen zum Niesen
Husten; Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether lösen sie s
leicht, siedendes Wasser und Ligroïn leicht. Durch Eisenchl
wird ihre heifse, wässerige Lösung röthlich gefärbt. Die Lös
in alkoholischem Ammoniak fluorescirt bläulich. Concentr
Salzsäure wirkt auch bei 250° nicht zersetzend auf die Base
Das *Chlorhydrat*, $(C_{10}H_{12}N_2 . HCl)_2 . H_2O$, bildet in Wasser le
lösliche Nadeln, das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_{12}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, h
gelbe, rhombische Tafeln, welche bei 234 bis 244° unter Z
setzung schmelzen. — Aus dem in Benzol schwer löslichen Th
des obigen Basengemisches ergab sich durch mehrmaliges U
krystallisiren aus siedendem Benzol oder verdünntem Alk
Oxymethyläthenyldiamidotoluol, $(CH_3)_{[1]}C_6H_3=[-N_{[3]}-O-C(C$
$-N_{[4]}(CH_3)-]$, in langen, 2 Mol. Krystallwasser enthalten
Nadeln vom Schmelzpunkt 163°, welche leicht in siedend
Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in siedendem Be
und Ligroïn, kaum in Aether löslich sind. Dieser Körper

rhitzen mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure
°, sowie Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Sein *Chlor-*
$C_{10}H_{12}N_2O.HCl$, bildet weiſse, in Wasser sehr leicht lös-
deln, das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$, gelbe,
ten vereinigte, schwer in siedendem Wasser, etwas leichter
ndem Alkohol lösliche Blätter, welche unter Zersetzung
schmelzen. Das Oxymethyläthenyldiamidotoluol erleidet
rstündigem Kochen mit Zinn und concentrirter Salzsäure
eränderung, wohingegen es bei der Destillation mit
alk oder Zinkstaub in Methyläthenyldiamidotoluol über-
ie gleiche Umwandlung bewirkte Acetanhydrid bei 100
0° unter Druck. — Bei der Darstellung des *m-Mononitro-*
luidins [1]) fand Derselbe es für zweckmäſsig, das Aethyl-
rch das Bromid zu ersetzen, wobei die Ausbeute bis zu
der theoretischen steigt. — Das analog dem m-Nitro-
lacettoluid (siehe S. 880) gewonnene *m-Mononitro-p-äthyl-*
d, $(CH_3)_{[1]}C_6H_3(NO_2)_{[3]}-N_{[4]}(C_2H_5, C_2H_3O)$, siedet unter
ruck von 150 mm bei 245 bis 250° und erstarrt nicht.
rigen gleicht es sehr dem m-Nitro-p-methylacettoluid.
sserdämpfen destillirt es sehr schwer. Kochende concen-
äuren spalten die Acetylgruppe leicht ab. Das *Pikrat*
aus alkoholischer Flüssigkeit als hellgelber Niederschlag.
Reduction der Acetylverbindung mit Zinkstaub und
ntiger Essigsäure in der Wärme resultirt zunächst ein
rbiger Krystallbrei, der sich aber sofort wieder löst. Die
eit wird nunmehr grün und später fast farblos. Wird
filtrirt, alkalisch gemacht, mit Aether extrahirt, diese
nach dem Trocknen verdunstet, der Rückstand destillirt,
arrte Destillat abgesaugt und wiederholt aus Petroleum-
mkrystallisirt, so ergiebt sich *Aethyläthenyldiamidotoluol* [2]),
$C_6H_3=[-N_{[3]}=C(CH_3)-N_{[4]}(C_2H_5)-]$, in weiſsen Nadeln,
aber, abweichend von den Angaben von Kronberg und
[2]), nicht glatt bei 93° schmolzen, sondern schon bei 75°

. f. 1885, 884. — [2]) JB. f. 1881, 445 (*Monoäthylanhydroacetdiamido-*

erweichten und bei 81° völlig geschmolzen waren. Die Ba
in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich
erschien aus Alkohol in strahlig gruppirten Nadeln, wä
Kronberg und Tubbe[1]) Tafeln erhalten hatten. Diese
weichungen in den Eigenschaften erklärt Niementowski
die Annahme einer geringen Verunreinigung Seiner Base m
Oxyäthyläthenyldiamidotoluol. Das *Chlorhydrat* des Aethyläth
diamidotoluols krystallisirte nicht und zerflofs an der Luft.
Chloroplatinat konnte nicht erhalten werden, da die Base
Platinchlorid zersetzt, anscheinend oxydirt wird. Queck
chlorid fällte aus der salzsauren Lösung der Base ein in N
krystallisirendes, leicht zersetzliches *Doppelsalz.* Das *I*
$C_{11}H_{14}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, ist in Alkohol schwer löslich
läfst sich krystallisirt erhalten. — Bei 10 stündigem Erhitze
Aethenyldiamidotoluols[2]) (5 g) mit Methyljodid (20 g) und M
alkohol auf 120 bis 130° resultirte eine weifse Krystall
neben einer geringen Menge fast schwarzer, stark glänz
prismatischer Krystalle. Der Verdampfungsrückstand hint
beim Ausziehen mit heifsem Wasser jenes dunkel gefärbte
duct — wahrscheinlich das *Trijodid*, $(CH_3)C_6H_3{=}[-N(C$
$(CH_3){=}N-] . CH_3J . J_2$ —, während aus dem Filtrate bei
kalten sich das *Jodhydrat* des *Methyläthenyldiamidotoluoljod*
lats in grauen Platten und Blättern ausschied. Natron
spaltet aus letzterem das *Methyläthenyldiamidotoluoljodme*
$(CH_3)C_6H_3{=}[-N(CH_3){-}C(CH_3){=}N-] . CH_3J$, ab, welches aus
hol in zu Drusen vereinigten Nädelchen vom Schmelzpunk
krystallisirt, sich leicht in siedendem Alkohol und Wasser
schwer in kochendem Chloroform, nicht in Aether und I
löst. Wird dasselbe oder sein Jodhydrat einige Zeit mit s
Kalilauge im Wasserbade erhitzt, so scheidet sich das *Hy*
methylat, $(CH_3)C_6H_3{=}[-N(CH_3){-}C(CH_3){=}N-] . CH_3(OH)$
$(CH_3)C_6H_3{=}[-N(CH_3){-}C(CH_3, OH){-}N(CH_3)-]$(?), als in der
erstarrendes Oel ab. Die getrocknete Ammoniumbase lie
unzersetzt destilliren und wurde aus heifser, alkoholischer L

[1]) Siehe JB. f. 1881, 445. — [2]) *Aethenyltoluylendiamin*, Ber. 18
JB. f. 1875, 669; f. 1881, 444 (*Anhydroacetdiamidotoluol*); f. 1886, 84

Wasser in weifsen, dünnen Blättchen abgeschieden, bei 115° erweichten und erst bei 135° völlig geschmolzen Die Base ist in Säuren sehr leicht, in concen- Alkalien nicht löslich. Sie wird von siedendem, nicht n kaltem Wasser, dagegen sehr leicht von kaltem Aether, l, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, etwas iger von Ligroïn aufgenommen. Concentrirte Salzsäure t sie in der Hitze nicht. Das in Wasser sehr leicht lösliche *ydrat* krystallisirt in spitzen Rhomboëdern. Das *Chloro-t* fällt in concentrisch gruppirten Blättern aus. Das *Pikrat* lisirt aus Alkohol in gelben, verfilzten, mäfsig leicht in dem Wasser und Alkohol löslichen Nadeln vom Schmelz- 110 bis 112°. — Ein *Tetramethyldiamidotoluol*, $(CH_3)_{[1]}C_6H_3$ $(CH_3)_2$, $-N_{[4]}(CH_3)_2]$, resultirte durch Methylirung eines n, offenbar viel Toluylendiamin enthaltenden Aethenyl- otoluols bei der Operation nach obiger Methode. Es sich bei der Behandlung des Röhreninhalts mit kochender ge als leichtes Oel ab, welches mit Wasserdampf destillirt, estillate durch Aether entzogen und aus der getrockneten durch Verdunsten und fractionirte Destillation in reinem de gewonnen wurde. Die Base siedet bei 224,5 bis 225,5° rigirt, 717 mm Druck), riecht stark basisch und ist in allen lichen organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser sehr löslich. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid bis 50° roth, dann dunkelkirschroth, schliefslich braun. wirkt Kaliumdichromat in Gegenwart von Schwefelsäure Lösung der Base in Wasser, und concentrirte Salpeter- uf diejenige in concentrirter Schwefelsäure ein. Ein ein- es *Chloroplatinat* wurde nicht erhalten, sondern es ergaben nge Nadeln neben rhombischen Tafeln. Das *Pikrat* kry- rt aus Alkohol in gelben, hexagonalen Tafeln, das *Queck- loriddoppelsalz* des Chlorhydrats aus Wasser in langen, zu rtigen Aggregaten gruppirten Nadeln. — *Mononitrotetra- liamidotoluol*, $(CH_3)_{[1]}C_6H_2(NO_2)=[-N_{[3]}(CH_3)_2, -N_{[4]}(CH_3)_2]$, t sich aus einer essigsauren Lösung des Tetramethyl- otoluols auf Zusatz von Natriumnitrit, wobei Stickoxyd

entweicht, als braungelbes, rasch krystallinisch erstarrendes
ab. Es krystallisirt aus Petroleumäther in hexagonalen Sä
welche bei 55° sintern und bei 63° schmelzen, leicht von Be
Alkohol und Aether, etwas schwieriger von Petroleumäther,
schwer von heifsem Wasser aufgenommen werden. Der Kö
ist leicht in Salzsäure, nicht in Alkalilaugen löslich. Pl
nimmt ihn mit rother Farbe auf. — Derselbe und M. Obre
haben ferner das *Form-m-toluid*, $(CH_3)_{[1]}C_6H_4NH_{[3]}COH$, d
mehrstündiges Kochen von m-Toluidin mit einem geringen Ue
schusse von Ameisensäure dargestellt. Die Verbindung si
unter Zersetzung von 260 bis über 290°, der Hauptmenge
aber bei 278° (724 mm Druck). Die bei 285 bis 290° überde
lirten Antheile erstarrten bei —18° nicht und waren mit
gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht mischbar. S
abgekühlte Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,50 löst
Form-m-toluid mit violetter Farbe auf. Aus der Lösung
Wasser ein zähes, violettes Harz und aus dem Filtrate Nat
lauge das von Beilstein und Kuhlberg [1]) dargestellte N
m-toluidin vom Schmelzpunkt 137 bis 138°. — *Methen
m-tolylamidin*, $CH{\equiv}[{=}N_{[3]}{-}C_6H_4(CH_3)_{[1]}, {-}NH_{[3]}C_6H_4(CH_3)_{[1]}]$
in geringer Menge in den oberhalb 290° siedenden Antheilen
Form-m-toluids enthalten und resultirt in gröfserer Menge
mehrstündigem Kochen des letzteren für sich, wobei Wasser
Kohlenoxyd abgespalten werden. Die beim Erkalten erst
Masse wird aus siedendem Alkohol in Nadeln oder Blättern
Schmelzpunkt 123° erhalten, welche in kaltem Benzol, Ae
Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sowie in kochendem Lig
leicht, in kaltem Alkohol schwer und in Wasser nicht lö
sind. Das *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{16}N_2.HCl$, wird aus der hei
alkoholischen Lösung der Base durch concentrirte Salzsäur
weifsen, sehr schwer in siedendem Wasser und Benzol, leic
in kochendem Alkohol und sehr leicht in Chloroform lösli
Nadeln abgeschieden, welche unter Schwärzung bei etwa
schmelzen. Das *Chloroplatinat*, $(C_{15}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$, fällt

---

[1]) JB. f. 1871, 712 (dort *Nitro-o-toluidin* genannt).

lischer Flüssigkeit krystallisirt aus; das *Pikrat* bildet gelbe . *Dibrommethenyldi-m-tolylamidin*, $CHBr{=}[-NBrC_6H_4$ $-NHC_6H_4(CH_3)]$, wird durch Versetzen der Base in felkohlenstofflösung mit Brom bis zur beginnenden Rothg und Umkrystallisiren des Niederschlages aus kochendem g in glänzenden, weifsen Blättchen gewonnen, welche sich 0° an schwärzen und bei etwa 262° zersetzen, nicht in , sehr schwer in siedendem Chloroform, etwas leichter in dem Eisessig löslich sind.

Michael und G. M. Browne[1]) berichteten über *aro-he Hydroxylamine.* — *Dipikrylhydroxylamin*, $[C_6H_2(NO_2)_3]_2NH$, t sich in gelben Krystallen aus, wenn eine alkoholische g von *Pikrylchlorid* (1 Mol.) mit einer wässerigen von *cylamin* (1 Mol.) versetzt wird. Der Körper bildet sich n Gegenwart eines grofsen Ueberschusses an Hydroxylamin. llt gelbe, bei 169,5° schmelzende, unzersetzt sublimirbare lle vor. — *Pikrylhydroxylamin*, $C_6H_2(NO_2)_3NHOH$, resulenn man eine alkoholische Lösung von *Pikrinsäure-Aethyl-* (1 Mol.) mit einer concentrirten wässerigen Lösung von *cylamin* (1 Mol.) einen Tag lang stehen läfst, sodann sorgneutralisirt und verdunsten läfst. Die Verbindung ergiebt bei in gelben, seïdeglänzenden, leicht in Alkohol, Aether ssigsäure löslichen, bei 99 bis 100° schmelzenden Nadeln. von Ammoniak färben ihre wässerige Lösung tiefbraun. r vorsichtigen Oxydation dieser Substanz mit Salpetersäure d eine schöne, blaue, tetraëdrische Krystalle zeigende dung. Durch Einwirkung von Brom resultiren hingegen nzende Krystalle vom Schmelzpunkt 200°.

Ditte[2]) hat einige *Salze* des *Anilins* durch doppelte Zerg aus salzsaurem Anilin dargestellt. Das mit überschüssialzsaurem Anilin dargestellte *Molybdat*, $(3MoO_3.C_6H_7N)_2$ [3]), krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen, radial grup-Prismen. Das analog dargestellte *Wolframat*, $(2WO_3$

. pr. Chem. [2] 35, 358. — [2]) Compt. rend. 105, 813. — [3]) Die Forler Salze sind im Original nach alter Schreibweise angegeben! (*B.*)

$.C_6H_7N)_2.3H_2O$, scheidet sich in durchsichtigen, sehr leich
lichen, langen, das *saure Vanadat*, $V_2O_5.C_6H_7N.4H_2O$, in
gelben Nadeln aus. Letzteres Salz wird bei etwa 100° unte
lust von 3 Mol. Wasser grün mit Goldglanz und bei wei
Erhitzen fast schwarz, indem es sich zersetzt. Dieses Salz w
der lauwarmen Lösung äquimolekularer Mengen von salzs
Anilin und vanadinsaurem Ammonium gewonnen worden.
heifser Flüssigkeit und bei Gegenwart von etwas freiem
fällt zunächst eine schwarze Masse nieder und später kry
sirt das *Sesquivanadat*, $3V_2O_5.4C_6H_7N.18H_2O$, in langen,
zenden, braunrothen Nadeln aus. Endlich resultirt aus
Lösung bei Gegenwart von viel freiem Anilin das *neutrale*
dat, $V_2O_5.2C_6H_7N.2H_2O$, in hellgelben, leicht löslichen Bl
Das *Jodat*, $J_2O_5.2C_6H_7N$, scheidet sich bei Ueberschufs vo
saurem Anilin in weifsen, sternförmig gruppirten Blättche
Es ist sehr unbeständig, färbt sich am Lichte schwarz und
nirt unterhalb der Rothgluthhitze. Das *Chlorat* ist noc
zersetzlicher als das Jodat. Es scheidet sich in Nadeln ab,
selbst dann nicht völlig weifs bleiben, wenn man bei Ab
des Lichtes und nahe bei 0° arbeitet. Bei gewöhnlicher T
ratur wird das Salz rasch schwarz. Es detonirt bei etw
Das *Borat*, $2BoO_3.C_6H_7N.2H_2O$, wird durch Lösen von
in heifser, concentrirter, wässeriger Borsäure, Abfiltrire
überschüssigen Anilins und Erkaltenlassen in weifsen,
sichtigen, fettig anzufühlenden Blättern erhalten.

Ch. Girard und L. L'Hote[1]) haben ein krystall
Dichromat, $(C_6H_5NH_2)_2.H_2Cr_2O_7$, *des Anilins* erhalten durc
mischen gesättigter, möglichst kalter Lösungen von K
dichromat und salzsaurem Anilin, wobei sich jenes Salz sogl
gelben, klinorhombischen Prismen ausschied, die sofort im V
gewaschen wurden. Die Krystalle wirken stark auf das
sirte Licht ein, sind schwer in kaltem Wasser löslich (4,6
1 Liter bei 15°) und werden durch kochendes Wasser ze
ebenso in feuchtem Zustande durch Luft und Licht. Da

---

[1]) Compt. rend. **104**, 1725.

lkohol almählich in Aldehyd über. Es entzündet sich in
ehr hoher Temperatur (108°), sowie bei Gegenwart eines
den Körpers oder durch Schlag, ferner im Contact mit
der Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure. Bei
handlung desselben mit heifsem Wasser entstehen ver-
ne, dem Mauveïn ähnelnde, *violette Farbstoffe*, während
es und freies Anilin damit mehrere, in der Nüance dem
in und Indulin analoge *Farbstoffe* erzeugen.

Grawitz[1]) bemerkte zu vorstehender Abhandlung, dafs
ersoz[2]) und Zürcher (1876) das *Anilindichromat* iso-
ben. Die Ueberführung dieses Salzes in *Farbstoffe* habe
tz sich schon im Jahre 1874 patentiren lassen.

Girard und L. L'Hote[3]) entgegneten, dafs Niemand
en das *Anilindichromat* isolirt habe. Letzteres diente
en zur Darstellung von *Mauveïn*, *Phenosafranin*, *Viol-*
. s. w.

Knop[4]) erhielt durch die Reaction von *Anilin* auf *Phosphor-*
fid bei 150°, welche nach der Gleichung $6 C_6H_5NH_2$
$= 2(C_{18}H_{18}N_3)PS + 3 H_2S$ verläuft, eine *Verbindung*
$_8N_3)PS$. Diese resultirte durch Verjagen des über-
en Anilins mit Wasserdampf und wiederholtes Krystalli-
s heifsem Alkohol in monoklinen, bei 153° schmelzenden
en.

Michael[5]) erhielt durch Einwirkung von Phosphorpenta-
(3 Mol.) auf *Acetanilid* (1 Mol.), zunächst in der Kälte
nn bei Wasserbadwärme, eine *Verbindung* $C_8H_8Cl_2N_2$,
durch Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt
Der Körper bildete monokline, bei 116,5 bis 117° schmel-
rismen. Er war nicht in Wasser, Säuren oder Alkalien,
leicht in kaltem Alkohol löslich. — Wenn dagegen bei
Reaction das Erhitzen unterblieb, so resultirte statt jenes
es eine in citronengelben Nadeln vom Schmelzpunkt 227
° krystallisirende *Verbindung* $C_{38}H_{36}Cl_7N_4$. Diese löst

---

mpt. rend. 105, 182. — [2]) JB. f. 1872, 1075. — [3]) Compt. rend.
— [4]) Ber. 1887, 3352. — [5]) J. pr. Chem. [2] 35, 207.

sich ziemlich leicht in Alkohol, nicht aber in Säuren
Basen. — Neben der ersteren Substanz ergaben sich noch
Tafeln aus den Mutterlaugen und neben der zweiten Verbi
ein schwer erstarrender Körper. — Aus dem mit Wasser b
delten Reactionsproducte von 25 g *Acetamid* und 200 g Pho
pentachlorid extrahirt Aether eine specifisch schwere Flüss

A. Claus und A. Stiebel[1]) haben *p-Monochlor-m-*
anilin, $C_6H_3(NO_2)_{[3]}(Cl)_{[4]}NH_2$ [2]), dargestellt, und zwar sowohl
Reduction des (*α*-) *o-p-Dinitrochlorbenzols* als auch durch d
Nitrirung des *p-Monochloranilins.* Zur Ausführung der er
Operation wurde das *α*-Dinitrochlorbenzol in absolutem Al
gelöst, concentrirte Salzsäure und nach und nach die zu
duction nur einer Nitrogruppe erforderliche Menge Zinnc
hinzugefügt. Durch Eindampfen der resultirenden Lösu
zur Syrupsconsistenz, Fällen mit Wasser u. s. w. ergab si
grofser Menge das schon bekannte m-Nitro-o-chloranilin (Sch
punkt 116 bis 117°). Aus der Mutterlauge wurde das Zin
Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat mit Ammoniak ne
sirt und der ausfallende Niederschlag wiederholt aus sied
Wasser, Alkohol und Petroleumäther umkrystallisirt, wodur
m-Mononitro-p-chloranilin in bei 102 bis 103° (uncorrigirt) sc
zenden, gelben Nadeln resultirte. Die Ausbeute daran wa
sehr geringe. Um die Verbindung in gröfserer Menge z
halten, empfiehlt es sich daher, p-Monochloranilin zu nitrir
welchem Zwecke man dieses in 10 Thln. Schwefelsäurehydra
unter Kühlen mit Eis und Salz eine Mischung der berec
Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,52 mit 10 Thln. Sch
säurehydrat langsam hinzugefügt, mit Wasser versetzt und
mit Ammoniak neutralisirt. Die beiden sich so ergebende
derschläge liefern durch wiederholtes Umkrystallisiren
m-Nitro-p-chloranilin. Dieses ist kaum in kaltem, ziemlich
in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform u
löslich. Die *Salze* dieser Base liefsen sich wegen ihrer Ze
lichkeit durch Wasser schwer in reinem Zustande erhalten.

---

[1]) Ber. 1887, 1379. — Im Original *m-Nitro-p-chloranilin* genannt

nd das *Chlorhydrat*, $C_6H_3(NO_2, Cl, NH_2).HCl$, scheiden
sauren Lösungen in schönen Krystallen ab. Das salz-
alz verliert auch schon beim Erhitzen über 50° hinaus
Das *Chloroplatinat*, $[C_6H_3(NO_2, Cl, NH_2).HCl]_2.PtCl_4$,
s alkoholischer Lösung durch Aether in rothen, sich bei
70° schwärzenden Kryställchen abgeschieden und die
rbindung aus heifsem Wasser in kleinen, gelben Nädel-
is heifsem Ligroïn in gelben Flocken vom Schmelzpunkt
100° gewonnen. Entsprechend ihrer oben angegebenen
tion liefs sich die Base mit Hülfe von Aethylnitrit in
scher Lösung in o-Chlornitrobenzol (Schmelzpunkt 33°,
irt) und durch Ersetzung der Amidogruppe durch Chlor
ndmeyer's Methode [1]) in *o-m-Dichlornitrobenzol* vom
punkt 54 bis 55° (uncorrigirt) überführen. Letzteres ging
hitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 200° in das bei
melzende o-Nitro-p-chloranilin über.

Untersuchungen von E. Lippmann und F. Fleifsner [2])
Einwirkung von *Cyankalium* auf *Dinitroanilin* sind auch
rer Stelle [3]) erschienen.

Gucci [4]) hat Seine [5]) Untersuchungen über die Einwirkung
wefelkohlenstoff auf *m-Phenylendiamin* fortgesetzt. Bei
ndigem Erhitzen der beiden Körper (je 1 Mol.) mit etwas
auf 50 bis 55° in geschlossenen Röhren ergab sich *sulfo-
ures Sulfocarbonyl-m-phenylendiamin* in Krystallen. Bei
sultirte nur eine schön goldgelbe Verbindung, welche
für *Sulfocarbonyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_4=[-NH-CS$
hält. Die monoklinen Krystalle dieses Körpers zersetzen
ht beim Kochen mit Wasser und sind nicht in Wasser,
Benzin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, sehr schwer
yl- und Amylalkohol löslich. Sie bräunen sich bei
0° und zersetzen sich in höherer Temperatur.

Nietzki und E. Hagenbach [6]) ist die Darstellung eines

. f. 1884, 467. — [2]) JB. f. 1886, 803. — [3]) Wien. Akad. Ber.
) **93**, 513. — [4]) Chem. Centr. 1887, 1547. — [5]) JB. f. 1886, 812. —
87, 328.

Tetraamidobenzols, $C_6H_2(NH_2)_4$, gelungen. — Bei der Redu
des *Dinitrodiacetyl-p-phenylendiamins* (Schmelzpunkt 258°
Zinn und Salzsäure entstand *Diäthenyltetraamidobenzol*,
$\equiv[=N_{[2]}-, -HN_{[1]}-]\equiv C_6H_2=[-N_{[3]}=, -NH_{[4]}-]\equiv C_2H_3$, dessen
loses, ziemlich leicht lösliches *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{10}N_4 . 2HCl$
aus dem nach Zusatz überschüssiger, concentrirter Salzsäure
krystallisirenden *Zinnchlorürdoppelsalz* in üblicher Weise erh
wurde. Die freie Base krystallisirt mit 1 Mol. Wasser aus
heifsen, mit Ammoniak versetzten Lösungen ihrer Salze in la
farblosen Nadeln heraus, welche schwer in kaltem, leic
heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, fast nicht in Aethe
lich sind und bei 210° schmelzen. Das *Chloroplatinat*, C_{10}
$. 2HCl . PtCl_4$, krystallisirt in goldgelben Nadeln, ansche
mit 2 Mol. Wasser, das *Sulfat*, $C_{10}H_{10}N_4 . H_2SO_4 . H_2O$, aus he
Wasser in farblosen, in Alkohol fast unlöslichen Nadeln.
Pikrat, $C_{10}H_{10}N_4 . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, fällt in gelben Nadeln
Die Base wird durch kochende, concentrirte Schwefelsäure
wenig und durch verdünnte Chromsäurelösung in gelinder W
nicht angegriffen. Eine Lösung des Sulfats in 5 Thln. Sal
säure vom spec. Gewicht 1,52 giebt, nach 12stündigem S
und Verdünnen, beim Neutralisiren mit Ammoniak eine Fä
von *Mononitrodiäthenyltetraamidobenzol*, $C_{10}H_9N_4(NO_2) . {}^1/_2$
in orangerothen, bei 276° schmelzenden Nadeln. Die Salz
letzteren sind gelb und krystallisiren schön. Das *Chloropla*
$C_{10}H_9(NO_2)N_4 . 2HCl . PtCl_4 . {}^1/_2 H_2O$, bildet lange, gold
Nadeln. Bei der Reduction dieses Nitroderivats wurde stet
äthenyltetraamidobenzol zurückgebildet. Die aus Dinitrodia
p-phenylendiamin nach der Angabe von Biedermann
Ledoux[1]) durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak au
hervorgehende Verbindung vom Schmelzpunkt 294° erwies
nicht als *Dinitro-p-phenylendiamin*, wie Jene meinten, sonde
Aethenylnitrotriamidobenzol, $(NO_2, NH_2)C_6H_2=[-NH-, -N=]\equiv$
Das *Chlorhydrat* und das *Sulfat* dieser Base sind hellgelb
krystallisiren gut. Aus dieser Verbindung entsteht durch

---

1) JB. f. 1874, 746 (*Dinitrodiacetophenylendiamin*).

mit Zinnchlorür und Salzsäure das *Monoäthenyltetraamido-*
C_2H_3≡[−HN−, =N−]=$C_6H_2(NH_2)_2$, dessen *Chlorhydrat,*
$_4$.2 HCl, beim Einleiten von Salzsäuregas in farblosen
ausfällt. Die freie Base oxydirt sich an der Luft sofort
braunen Substanz. Die gleiche Umwandlung bewirken
ınd Platinchlorid in der wässerigen Lösung. Das *Pikrat*
elbe, schwer lösliche Nadeln. — Das symmetrische *Tetra-*
nzol, $C_6H_2(NH_2)_{4[1,2,4,5]}$ wurde aus dem Dinitro-m-pheny-
in gewonnen. Zur Darstellung des letzteren trugen
n Diacetyl-m-phenylendiamin in 6 Thle. reines Salpeter-
drat (spec. Gewicht 1,533 bei 15°) ein, dessen Temperatur
auf etwa 10° gehalten wurde, gossen die Lösung auf
krystallisirten das ausfallende *Dinitrodiacetyl-m-phenylen-*
$C_6H_2(NO_2)_{2[1,4]}(NHC_2H_3O)_{2[2,5]}$, aus Eisessig um. Dieses
elbliche, bei 228° schmelzende Nadeln und liefert beim
mit verdünnter Schwefelsäure das *Dinitro-m-phenylen-*
$C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)_2$, welches aus Eisessig in orangegelben,
n, gegen 300° schmelzenden, nicht in Wasser, schwer in
löslichen Aggregaten krystallisirt. Bei der Reduction
rmer, stark saurer Zinnchlorürlösung und Zinn liefert
Körper das Tetraamidobenzol, dessen *Chlorhydrat*, C_6H_2
Cl)$_4$, durch Salzsäuregas in farblosen Prismen abgeschie-
d, welche sehr leicht in Wasser löslich sind. Aus der
gen Lösung des Chlorhydrats fällt verdünnte Schwefel-
n ziemlich grofsen Blättchen das *dreisäurige Sulfat,*
$H_2)_4]_2 . 3 H_2SO_4$, welches beim Umkrystallisiren aus
Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln des *zweisäurigen*
$C_6H_2(NH_2)_4 . H_2SO_4$, liefert. Die freie Base oxydirt sich
sch an der Luft, ebenso wie ihre *Salze.* Eisenchlorid fällt
wässerigen Lösung des Chlorhydrats braun schillernde
des *Dichlorhydrats*, $C_6H_2(NH_2)_2(NH)_2 . 2 HCl$, eines *Di-*
imidobenzols. Dieses Salz löst sich mit schön blauvioletter
schwer in Wasser. Säuren färben diese Lösung braun.
Reduction geht die neue Base wieder in Tetraamidobenzol
Das *Dinitrat*, $C_6H_2(NH)_2(NH_2)_2 . 2 HNO_3$, des Diamido-
benzols wird aus einer wässerigen Lösung von salzsaurem

Tetraamidobenzol durch concentrirte Salpetersäure in
Nädelchen abgeschieden. Das durch kalte Sodalösung a
Salzen abgeschiedene *Diamidodiimidobenzol* bildete braune
chen. — Als das *Dinitrodiacetyl-m-phenylendiamin* in de
für die p-Verbindung angegebenen Weise reducirt, das
chlorürdoppelsalz des Productes durch concentrirte Salzsäu
fällt und dasselbe wie üblich, weiter verarbeitet wurde, res
das Chlorhydrat eines neuen *Diäthenyltetraamidobenzols*,
$\equiv[-NH_{[1]}-, =N_{[2]}-]=C_6H_2=[-N_{[4]}=, -NH_{[5]}-]\equiv C_2H_3$, welches l
oberhalb der Thermometergrenze schmolz. Seine Salze sin
dem Trocknen bei 120° wasserfrei, während dies bei den
der isomeren Base nicht der Fall war. Das *Sulfat*, C_{10}
$. H_2SO_4$, bildet farblose, das *Chloroplatinat*, $C_{10}H_{10}N_4 . 2HCl$
gelbe Nadeln. — Das Dinitrodiacetyl-m-phenylendiamin wi
150° von alkoholischem Ammoniak kaum angegriffen. Jed
bleiben die Nitrogruppen intact. — Das symmetrische *Tetra*
benzol liefert mit Orthochinonen *Azine* (*Chinoxaline*),
aber nur zwei Stickstoffgruppen in Wirkung treten. M
Phenanthrenchinon ergab sich das in orangegelben, in E
fast unlöslichen Nadeln krystallisirende *Azin*: (H_2N)
$=[-N-, -N-]=C_{14}H_8$, welches eine schwache Base ist un
Eurhodinen [1]) ähnelt. Seine grünblaue Lösung in concen
Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser violett, dann
und schliefslich scheidet sich die Base aus. Die mit *Kroko*
und *Leukonsäure* entstehenden *Azine* aus Tetraamidobenzo
schwarz und völlig unlöslich.

R. Nietzki [2]) hat die Untersuchungen [3]) über das
amidobenzol weiter fortgesetzt und die symmetrische Const
desselben bestätigt. — Bei der Darstellung [4]) des als Aus
material dienenden *Dinitrodiacetyl-m-phenylendiamins* a
acetyl-m-phenylendiamin erwies es sich als zweckmäfsi
letztere mit circa $1/_5$ Thl. salpetersaurem Harnstoff zu m
und dann in kleinen Portionen in 6 Thle. absolutes Sa

[1]) JB. f 1886, 1120. — [2]) Ber. 1887, 2114. — [3]) Dieser JB., vors
Abhandlung. — [4]) S. 891.

ydrat einzutragen, indem die Temperatur auf — 1 bis — 2°
en wird. In dieser Weise entsteht glatt das Dinitroderivat,
id käufliche Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,52 selbst
20° nur das Monoderivat erzeugt. — Um das *Diamido-
benzol*, $C_6H_2(NH)_{2[1,4?]}(NH_2)_{2[3,6?]}$, resp. dessen *Dinitrat*
serer [1]) Ausbeute zu erhalten, löst man 1 Thl. salzsaures
midobenzol in etwa 15 Thln. Wasser, setzt 2 Thle. ge-
che Salpetersäure und überschüssiges Eisenchlorid hinzu.
it salpetersäurehaltigem Wasser gewaschene Niederschlag
nitrats ist chromgrün gefärbt. Wird derselbe bei 10° in
20 Thle. concentrirte Schwefelsäure eingetragen, so löst
mit rothvioletter Farbe, die rasch in Gelb umschlägt,
tzt scheidet sich auf Zusatz von Eis ein *Dinitrodiamido-*
$C_6O_{2[1,4]}(NO_2)_{2[2,5]}(NH_2)_{2[3,6]}$, in sternförmig gruppirten,
gelben, in indifferenten Lösungsmitteln unlöslichen Nadeln
Die Verbindung ist in concentrirter Schwefelsäure löslich
rd daraus durch Wasser wieder gefällt. Einen constanten
zpunkt zeigte sie nicht. Aus ihrer schwefelsauren Lösung
t sich beim Stehen an der Luft ein sehr zersetzliches
in braunen Krystallen aus. Der Körper löst sich sehr
in kalter, verdünnter Kalilauge. Beim Erwärmen dieser
entstehen Ammoniak und *Nitranilsäure*, $C_6(NO_2)_{2[3,6]}$
$_{,5]}O_{2[1,4]}$ (*Dinitrodioxychinon* [2]). Jenes Dinitrodiamido-
stellt das Amid dieser Säure vor. Bei der Reduction mit
r, saurer Zinnchlorürlösung liefert dasselbe *Tetraamido-
inon*, $C_6(OH)_{2[1,4]}(NH_2)_{4[2,3,5,6]}$, dessen *Chlorhydrat*, $C_6H_{10}N_4$
, durch Salzsäuregas in farblosen Blättchen abgeschieden
Das *Sulfat* ist schwer löslich. Die Base liefert bei der
ion mehrere, noch näher zu untersuchende, wasserstoff-
Körper. Die alkoholische Lösung der freien Base färbt
der Luft rasch violett und giebt beim Kochen mit Braun-
Krokonsäure [3]).

Knöfler und P. Böfsneck [4]) machten weitere [5]) Mit-

---

ieser JB. S. 891. — [2]) Siehe JB. f. 1885, 1261; Nietzki, JB. f.
71. — [3]) JB. f. 1885, 1263. — [4]) Ber. 1887, 3193. — [5]) Böfsneck,
385, 1295; f. 1886, 818.

theilungen über die Condensation von *Chloralhydrat* mit *terti*
aromatischen Aminen. — Durch mehrstündiges Erhitzen von Chl
hydrat (1 Mol.) mit *Dimethylanilin* (1 Mol.) auf 50 bis 60° ergiebt
Dimethylamidophenyloxytrichloräthan, $(CCl_3, OH)CH-C_6H_4N(CH$
dessen *Chlorhydrat* durch concentrirte Salzsäure ausgefällt
In noch besserer Ausbeute resultirt dieser Körper bei Zusatz
Chlorzink und mehrwöchentlichem Stehenlassen in gewöhnl
Temperatur. Das *Sulfat* jener Base stellt würfelförmige
stalle von ziemlich großer Löslichkeit vor. — Der *p-Dime*
amidobenzaldehyd [1]) resultirt auch glatt beim Erwärmen
Dimethylamidophenyloxytrichloräthan mit concentrirter, w
riger Kalilauge. Beim Schmelzen dieses Aldehyds mit Aetzna
oder bei der Oxydation in saurer Lösung mit Wasserstoffhy
oxyd entstehen geringe Mengen von *p-Dimethylamidobenzoës*
Starke Salpetersäure erzeugt mit der alkoholischen Lösung
Aldehyds ein bei etwa 168 bis 169° schmelzendes *Nitrode*
welches aus Alkohol, Eisessig oder heißem Wasser in fe
gelben, schwer in Wasser löslichen Nadeln krystallisirt.
beim Zusammenbringen des Aldehyds in alkoholischer Lö
mit Phenylhydrazin sich ausscheidende *p-Dimethylamidobenzyl-*
Phenylhydrazin, $C_6H_4{=}[-N(CH_3)_2, -CH{=}N_2HC_6H_5]$, erscheint
starkem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 148°. *p-Dime*
amidobenzaldoxim, $C_6H_4{=}[-N(CH_3)_2, -CH{=}N(OH)]$, resultirte d
dreistündiges Erhitzen von p-Dimethylamidobenzaldehyd mit
saurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Soda in v
geistiger Lösung, Verdünnen mit Wasser, Aufnehmen mit Ae
und Umkrystallisiren aus Alkohol in gelbbraunen, bei
schmelzenden Blättern. — In höherer Temperatur, und
leichter in Gegenwart von Chlorzink treten 5 Mol. *Dime*
anilin mit 1 Mol. *Chloralhydrat* in Reaction. Dabei ent
neben den bereits beschriebenen Producten [2]) eine neue
bindung, die kein krystallisirendes Chlorhydrat liefert, in A
hol und Aether leicht löslich ist. Dieselbe wird aus
Mutterlaugen vom salzsauren Dimethylamidophenyloxytric

[1]) Böfsneck, JB. f. 1885, 1295; f. 1886, 818. — [2]) Siehe JB. f.
1295.

durch Fällen mit Alkali, Lösen in Eisessig, Verdünnen mit , Fällen des Filtrats mit Ammoniak und wiederholte Rei- des Niederschlages nach derselben Methode fast farblos en. Der noch nicht in reinem Zustande erhaltene Körper t unter siedendem Wasser und erstarrt in der Kälte. Er *Leukobase* eines intensiv blaugrünen *Farbstoffs* und geht r Behandlung in essigsaurer Lösung mit Peroxyden in Farbstoff über. — Das freie *Dimethylamidophenyloxytri-ian* giebt beim Erwärmen mit Dimethylanilin zunächst aufärbung und später eine sehr heftige Reaction, deren *t* grofsentheils in Wasser löslich ist. — *Dimethyl-o-toluidin* ch nicht mit *Chloralhydrat* condensiren.

Auger[1]) studirte die Einwirkung von *Oenanthol* und *hylchlorid* auf *Dimethylanilin* in Gegenwart von Chlorzink. — nethylanilin (240 g) mit Chlorzink (240 g) und Oenanthol eine bis zwei Stunden erhitzt und die Masse in Wasser n wurde, resultirte ein Oel. Dieses wurde mit salzsäure- n Wasser ausgezogen, die Lösung alkalisch gemacht, aus ogeschiedenen Oele das Dimethylanilin durch fractionirte ation entfernt, der Rest unter 15 mm Druck destillirt, die Erkalten erstarrende Masse abgesaugt und aus Alkohol tallisirt. Das so gewonnene *Tetramethyldiamidodiphenyl-* $C_7H_{14}=[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, bildet lange, farblose, schwer in Alkohol, nicht in Wasser lösliche, bei 59,5° schmelzende ter 15 mm Druck bei 275° siedende Nadeln. Das *Chloro-t*, $C_{23}H_{34}N_2.2HCl.PtCl_4$, ist schwer in Wasser, nicht in l und Aether löslich. Bei der Oxydation dieser Base mit nil, Blei- oder Manganhyperoxyd oder Eisenchlorid ent- n nur vorübergehende Färbungen. — Durch allmähliches zen einer Mischung von Dimethylanilin (240 g) und Chlor- 240 g) mit *Oenanthylchlorid* (100 g) resultirte unter heftiger on eine grüne Masse. Das beim Eingiefsen der letzteren ser abgeschiedene Oel wurde durch fractionirte Destillation methylanilin befreit, sodann in etwa 1 Vol. concentrirter

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 47, 42.

Salzsäure gelöst und die Lösung mit 40 bis 50 Vol. Wasser
setzt, worauf sich allmählich *Dimethylamidophenylhexylketon*, C_6
$-CO-C_6H_4N(CH_3)_2$ (siehe unten), in Krystallen ausschied.
dem Filtrate fällte Natronlauge eine ölige *Leukobase*, $C_{23}H_3$
welche aus Alkohol krystallisirt, bei 72,5° schmilzt und un
setzt bei 278° (15 mm Druck) siedet. Platinchlorid erzeugt in
salzsauren Lösung dieser Base, in Folge von Oxydation, ei
blauen Niederschlag. Aus alkoholischer Flüssigkeit ergiebt
dagegen ein schwer lösliches, hellgelbes, krystallinisches *Chl*
platinat, $C_{23}H_{32}N_2 . 2HCl . PtCl_4$. Die vorliegende Base löst
ohne Färbung in Säuren und kann leicht zu einem schön bla
Farbstoffe (*Oenanthylblau*) oxydirt werden. Mit Jodmethyl lie
sie bei 100° das *Jodmethylat*, $C_{23}H_{32}N_2 . 2CH_3J$, welches ziem
leicht in Wasser löslich ist, daraus in langen, seidegläns
den Nadeln von stark bitterem Geschmack krystallisirt und
der Hitze wieder in die Componenten zerfällt. Um das Oe
thylblau darzustellen, wird die Leukobase (5 g) in wässer
Lösung (1 Liter) mit überschüssigem Eisenchlorid einige Min
gekocht und der Farbstoff mit Kochsalz niedergeschlagen, w
er sich in mikroskopischen, bronceglänzenden Blättchen ergi
Dies *Chlorid* ist in Wasser sehr leicht und mit indigbla
Farbe löslich; es wird davon rasch zersetzt. Das mit üb
schüssigem Jodkalium niedergeschlagene *Jodid*, $C_{23}H_{30}N_2$.
erscheint aus heifsem, verdünntem Alkohol in kleinen, g
reflectirenden Prismen. Bei der Reduction des Farbstoffs
Zink und einer Säure entsteht wieder die Leukobase. Ue
schüssige Säure entfärbt das Blau, Wasser stellt alsdann
Farbe wieder her. Das Oenanthylblau färbt Seide direct
Baumwolle nach vorheriger Beizung mit Tannin sehr lebhaft b
ähnlich wie Methylenblau. Die Farbe ist wenig beständig ge
das Licht. Die Farbbase konnte seither nicht isolirt werden,
bei ihrer Abscheidung durch Alkalien Zersetzung erfolgt. —
oben erwähnte *Dimethylamidophenylhexylketon* wurde abgepr
und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei es in langen, farblo
bei 48,5° schmelzenden und unter 20 mm Druck bei etwa
siedenden Nadeln resultirte. Aus verdünntem Alkohol ersch

per in grofsen, glänzenden Blättern. Das in alkoholischer
mit Hydroxylamin dargestellte *Acetoxim*, $C_{15}H_{23}N(OH)$,
(etons krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, farblosen,
schmelzenden Blättern. Durch Lösen des Ketons in kal-
centrirter Salpetersäure, Fällen mit Wasser und Umkry-
n aus Alkohol ergiebt sich ein *Mononitroderivat*, C_6H_{13}
$H_3(NO_2)N(CH_3)_2$, in gelben, bei 65° schmelzenden Nadeln. —
hat schliefslich noch das *Tetramethyldiamidodiphenylhep-*
e S. 895) in folgender Weise synthetisch dargestellt. Als 20 g
dichlorid, $C_6H_{13}-CHCl_2$ (aus Oenanthol und Phosphor-
lorid), mit 100 g Benzol und 10 g Chloraluminium vier
lang auf 40 bis 50° erwärmt und das Product unter 15 mm
ractionirt destillirt wurde, ging bei etwa 110° *Monophenyl-*
Heptylbenzol), $C_7H_{15}-C_6H_5$, und bei etwa 200° sehr wenig
lheptan, $C_7H_{14}=(C_6H_5)_2$, über. Durch zweitägiges Stehen-
on 50 g Heptylendichlorid mit 200 g Benzol und 8 g Chlor-
m bei gewöhnlicher Temperatur und schliefsliches drei-
s Erwärmen auf 30° resultirte hingegen nur wenig (8 g)
enzol (Siedepunkt 233° unter 760 mm Druck) und viel
iphenylheptan (Siedepunkt 190 bis 192° unter 13 mm
Letzteres erstarrt beim Abkühlen zu langen, bei 14°
nden, farblosen Nadeln und wird durch kalte Salpeter-
icht in das ölige *Dinitrodiphenylheptan*, $C_7H_{14}=(C_6H_4NO_2)_2$,
ihrt, welches bei der Reduction in alkoholischer Lösung
und Salzsäure in *Diamidodiphenylheptan*, $C_7H_{14}=(C_6H_4NH_2)_2$,
t. Das *Zinnchlorürdoppelsalz* des letzteren wird durch
rirte Salzsäure in weifsen Flocken gefällt, ebenso das
drat. Das *Nitrat* krystallisirt in glänzenden Täfelchen.
e selbst ist ein schweres Oel, welches nicht erstarrt und
der Luft rasch färbt. Beim Erhitzen mit Jodmethyl und
lkohol auf 100° resultirt das Jodmethylat, welches bei
tillation das Tetramethyldiamidodiphenylheptan liefert. —
romonophenylheptan, $C_7H_{15}-C_6H_4NO_2$ (*Mononitroheptylben-*
tsteht bei der Nitrirung des Heptylbenzols in der Kälte.
et ein schweres, strohgelbes, unter 10 mm Druck bei 178°
es Oel und liefert bei der Reduction *Monoamidoheptylbenzol*

(*Monoamidomonophenylheptan*), C_7H_{15}–$C_6H_4NH_2$, ein schweres
10 mm Druck bei etwa 175° siedendes Oel, dessen *Zinnc*
doppelsalz in Nadeln krystallisirt. — *Hexylphenylketon*, C_6H
–C_6H_5, ergiebt sich durch Reaction von Chloraluminium a
Gemisch von Oenanthylchlorid und Benzol. Es krystalli
grofsen, farblosen, bei 17° schmelzenden und bei etwa
(740 mm Druck) siedenden Blättern. Sein *Acetoxim*, $C_{13}H_{18}$=
krystallisirt in feinen, sternförmig gruppirten, bei 55° schm
den Nadeln.

Th. Heidlberg[1]) hat *o-* und *p-Monochlordimethyl*
$C_6H_4ClN(CH_3)_2$, dargestellt. — Um o-Monochlordimethylan
erhalten, wurde bromwasserstoffsaures o-Chloranilin mit
mehr als 2 Mol. Methylalkohol zehn Stunden auf 145°
das feste Reactionsproduct in Wasser gelöst, die Base mit
natron gefällt, mit Aether aufgenommen und der Verdun
rückstand des letzteren fractionirt destillirt. Die reine B
eine farblose, stark basisch riechende, bei 206 bis 207° si
Flüssigkeit. Das *Chlorhydrat* bildet hygroskopische, weifse
chen. Das *Ferrocyanat* ist ein krystallinischer, in Wasser
licher, weifser Niederschlag. Das *Chloroplatinat*, $[C_6H_4ClN$
$.HCl]_2.PtCl_4$, stellt gelbe, glänzende Prismen vor. Die *N*
verbindung hat sehr schwach basischen Charakter und er
aus Alkohol in gelben, leicht zersetzlichen Nädelchen. Mit
azobenzolsulfosäure giebt das o-Chlordimethylanilin ein *ge*
Methylorange. — Zur Darstellung des *p-Monochlordimethyl*
wurde p-Amidodimethylanilin (50 g) in Salzsäure (82 g von
Gewicht 1,17) gelöst, Wasser (300 g) und allmählich eine
von Natriumnitrit (26 g) in Wasser (60 g) unter gutem Ab
hinzugefügt, die erhaltene Mischung nach und nach in eine si
salzsaure, 10 procentige Auflösung (150 g) von Kupferchlor
gossen, sodann mit Natronlauge und Wasserdampf destillir
p-Chlordimethylanilin krystallisirt aus Alkohol in schönen, g
glänzenden, in Alkohol, Benzol und Aether löslichen, in
unlöslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 35,5° und Siedepun

[1]) Ber. 1887, 149.

. Das *Chlorhydrat* krystallisirte nur schwierig. Das *Ferro-* bildete mikroskopische Prismen, das *Chloroplatinat*, $[...N(CH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4$, schöne, goldgelbe Prismen. Die *...verbindung*, $C_6H_3[Cl, NO, N(CH_3)_2]$, stellte orangegelbe, bei ...melzende, in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn lösliche ... von sehr schwach basischem Charakter vor.

Koch[1]) hat gefunden, dafs das von Heidlberg[2]) durch ...ung von salpetriger Säure auf *p-Monochlordimethylanilin* ...e vermeintliche *Nitrosoderivat* vom Schmelzpunkt 56° in ...it ein Nitrokörper ist, welcher nicht die Liebermann'sche ...aminreaction und die Lauth'sche Farbstoffreaction giebt. ...rstellung dieses *p-Monochlornitrodimethylanilins*, C_6H_3 $[...O_2, N(CH_3)_2]$, wird eine abgekühlte, saure Lösung von ...dimethylanilin mit Natriumnitrit (1 Mol.) versetzt, mit ... verdünnt und die sich ausscheidende rothe Krystallisation ...olt aus wenig siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die ...ische Mutterlauge liefert beim Verdunsten im Vacuum ...une, bei 51° schmelzende Krystalle des *Nitrosoamins*, C_6H_4 $[...CH_3, NO)]$, (*Monochlorphenylmethylnitrosoamin*) des *p-Mono-...nomethylanilins*, welches die Liebermann'sche Reaction ... — Jenes p-Chlornitrodimethylanilin erzeugt bei der Reduc-...e Base vom Verhalten der *m-Diamine*, wonach ersterem ...mel $C_6H_3[Cl_{[4]}, NO_{2[3]}, N_{[1]}(CH_3)_2]$ zukommt. — In analoger ...iefert *p-Monobromdimethylanilin* mit salpetriger Säure das ...° schmelzende *p-Mononitrodimethylanilin*, *Monobromphenyl-...itrosoamin* und eine weitere, sehr schön krystallisirende *...erbindung*, wie schon Wurster und Scheibe[3]) constatirt ... Die zuletzt erwähnte rothe Verbindung ist nach Koch *...onobromnitrodimethylanilin*, $C_6H_3[NO_{2[3]}, Br_{[4]}, N_{[1]}(CH_3)_2]$, ... nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn und Essigäther bei ...milzt und bei der Reaction ein *m-Diamin* giebt.

Holzmann[4]) machte Mittheilungen über *Thioderivate* *...äthyl-* und *Dimethylanilins*[5]). — Diäthylanilin reagirt mit

---

[1]) ...er. 1887, 2459. — [2]) Dieser JB., vorstehende Abhandlung. — [3]) JB. ...421. — [4]) Ber. 1887, 1636. — [5]) Vgl. Hanimann und Hanhart, ...886, 833 (Dithiodimethylanilin).

Disulfodichlorid (gewöhnlichem Chlorschwefel), S_2Cl_2, sehr he
Als die Base (etwas mehr als 2 Mol.) mit dem Chlorschw
(1 Mol.), beide in circa 9 Vol. Petroleumäther gelöst, gemi
wurde, fiel sofort *Dithiodiäthylanilin*, $S_2[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$, ne
salzsaurem Diäthylanilin aus. Die gelbliche, halbfeste Masse
ferte durch Absaugen, Lösen in salzsäurehaltigem Wasser, De
liren mit Alkali und Wasserdampf, Digeriren des festen Ri
standes mit kaltem und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heif
Weingeist die Thiobase in kurzen, sternförmig gruppirten, gel
Prismen vom Schmelzpunkt 72°. Diese ist kaum in sieden
Wasser, schwer in Aether, leicht in Schwefelkohlenstoff, in w
mem Benzol, warmem Petroleumäther und verdünnten Säu
löslich. Krystallisirte *Salze* konnten nicht erhalten wer
Wasser zerlegt die Salze in Säure und Base. Das beständig
Chloroplatinat, $(C_{20}H_{28}N_2S_2 . 2HCl) . PtCl_4 . 4H_2O$, fällt aus a
holischer Flüssigkeit in gelben Flocken, das *Pikrat*, $C_{20}H_{28}N$
$. C_6H_2(NO_2)_3OH$, aus Alkohol oder Benzol als gelbes, amorp
in der Hitze lösliches Pulver nieder. — Das *Chloroplatinat* des
thiodimethylanilins enthält gleichfalls 4 Mol. Wasser. Unter
ständen ergiebt sich statt dieses Salzes das einfache *Additi*
product $S_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 . PtCl_4$ [1]). — Salpetersaures Silber führt
Dithiodiäthylanilin in alkoholischer, ammoniakalischer Lösung le
in *Dioxydiäthylanilin*, $O_2[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$, über. Wenn das dun
grüne Filtrat vom Schwefelsilber eingedampft, mit Wasser ausgef
der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst, die mit Th
kohle entfärbte Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt und die
lung aus warmem Alkohol umkrystallisirt wird, so resultirt
Dioxybase in gelblichen, schwach aromatisch riechenden Na
bis Prismen vom Schmelzpunkt 67°. Dieselbe ist schwer
heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Säuren lös
Krystallisirte *Salze* lieferte sie nicht. — *Schwefeldichlorid*, S
wirkt noch heftiger als Disulfodichlorid [1]) auf *Dimethylanilin*
Als diese Base (5 Mol.) mit Schwefeldichlorid (2 Mol.) in
oben für die Darstellung des Dithiodiäthylanilins beschriebe

[1]) Siehe Hanimann und Hanhart a. a. O.

behandelt wurde, resultirte ein grüner, an der Luft rasch
werdender Niederschlag. Durch Abfiltriren desselben,
in Salzsäure, anhaltendes Kochen der Lösung mit Natron-
Erkaltenlassen, Waschen der festen Ausscheidung mit
warmem Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren aus
em in der Hitze ergab sich *Monothiodimethylanilin*,
$_4N(CH_3)_2]_2$, in hellgelben, sternförmig gruppirten Nadeln
chmelzpunkt 123,5°. Der Körper wird nicht von Wasser,
von kaltem, leicht von heifsem Alkohol, Aether, Benzol
isessig aufgenommen. Aus den Lösungen in verdünnten
liessen sich krystallisirte *Salze* nicht darstellen. Das
platinat, $C_{16}H_{20}N_2S_2 . 2HCl . PtCl_4$, resultirte als gelber,
er Niederschlag mit 3 bis 4 Mol. Wasser, das *Pikrat*,
$N_2S_2 . 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, aus alkoholischer Flüssigkeit als
in Aether und Alkohol fast unlösliches, bei etwa 146°
Zersetzung schmelzendes Pulver. Die Thiobase giebt bei
ehandlung mit salpetersaurem Silber in warmer, alko-
er, ammoniakalischer Lösung das gut charakterisirte (nicht
beschriebene) *Monooxydimethylanilin*.

W. Forsberg [1]) studirte die Einwirkung schwefliger Säure
e *Nitrosoverbindungen* von *Dimethyl*- und *Diäthylanilin*
Dimethyl-m-toluidin. — Durch Reaction einer concentrirten
von schwefliger Säure auf *Nitrosodimethylanilin* oder von
mdisulfit auf dessen Chlorhydrat resultirte eine unlösliche,
ne *Verbindung* $C_8H_{12}N_2SO_4$, welche aus der Lösung in
trirter Schwefelsäure durch Wasser krystallinisch gefällt
Dieselbe ist kein gewöhnliches Salz, da sie von kalten
trirten Säuren nicht zersetzt wird und bei der Reduction
nn und Salzsäure nicht Dimethylphenylendiamin, sondern
chinon und Dimethylamin giebt, und zwar neben Ammo-
nd Schwefelwasserstoff. Alkalien scheiden aus der Sub-
ofort das Nitrosodimethylanilin wieder ab. Derselbe Vorgang
in rein wässeriger Lösung allmählich statt. Forsberg
ne Substanz für *Dimethylanilinsulfhydroxylaminsäure*, C_6H_4

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1887, 107.

$=[-N(OH)-SO_2-O-NH(CH_3)_2-]$. — *Nitrosodiäthylanilin* liefer
entsprechende *Diäthylanilinsulfhydroxylaminsäure*, $C_6H_4=[-N$
$-SO_2-O-NH(C_2H_5)_2-]$, bei deren Darstellung man aber, w
der grofsen Löslichkeit der Säure in Wasser, in alkoholi
(85 bis 90 procentiger) Lösung arbeiten mufs. Bei der Redu
giebt die Säure Hydrochinon und Diäthylamin. — *Nitrosodim*
m-toluidin verhielt sich den beiden vorigen Basen ähnlich.

A. Mandl's [1]) Abhandlung über das *Cyanhydrin* des *Ni*
dipropylanilins ist auch an anderer Stelle [2]) veröffentlicht wo

P. van Romburgh [3]) berichtete weiter [4]) über das *Nitro*
des *Tetramethyldiamidobenzophenons*. — Das *Tetramethyldia*
benzophenon liefert mit *symmetrischem Trinitrobenzol* je nach
Versuchsbedingungen zwei verschiedene *Verbindungen*, von d
die eine in langen, rothvioletten, bei etwa 100° schmelze
Nadeln, die andere in kleinen, tiefvioletten Tafeln vom Sch
punkt 123° krystallisirt. Letzterer Körper besteht aus glei
Molekülen der Constituenten, während ersterer 2 Mol. Tri
benzol auf 1 Mol. Tetramethyldiamidobenzophenon enthält.
letztere giebt ferner mit 2 Mol. *m-Dinitrobenzol* eine *Verbin*
welche kleine, rothe Tafeln vorstellt. Diese *Additionspro*
sind an der Luft beständig, werden aber durch Säuren
zersetzt. m-Dinitrobenzol liefert auch mit *Anilin*, *Dimeth*
lin, *Tetramethyl-m-phenylendiamin* u. s. w. Additionsproduct
Durch allmähliches Eintragen von *Tetramethyldiamidobenzop*
(6 g) in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 (60 bis
Kochen, Eingiefsen der erkalteten Masse in Wasser und
kochen der Fällung mit Alkohol von 92 Proc., wobei da
127° schmelzende *Trinitrophenylmonomethylnitroamin* [5]) in Lö
geht, resultirt ein *Tetranitrodimethyldinitroamidobenzoph*
$[-CO_{[1]}-C_6H_2\{(NO_2)_{2[3\,u.\,5]}, N_{[4]}(NO_2, CH_3)\}]_2$, in hellgelben, i
meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslichen Kryst
welche sich aber aus siedender Essigsäure umkrystallisiren l
Kalte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,53 nimmt den K

---

[1]) JB. f. 1886, 836. — [2]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 93, 51
[3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 6, 365. — [4]) Dieser JB. S. 861. — [5])
nitromonomethylanilin, JB. f. 1883, 704.

h leicht auf und läfst ihn beim Stehen an feuchter Luft auskrystallisiren. Heifse, concentrirte Schwefelsäure löst ter Zersetzung. Die Verbindung zersetzt sich bei etwa 3 215°, wenn langsam erhitzt wird, während sie kurzes n auf 220° verträgt. Sie wird nicht von kochender Soda- dagegen von siedender, verdünnter Natronlauge zersetzt, Methylamin auftritt und eine tiefbraune Lösung resultirt. Kochen des Nitroamins mit Phenol entsteht das durch fällbare *Tetranitrodimethyldiamidobenzophenon*, $[-CO_{[1]}$ $NO_2)_{2[3 u. 5]}, NH_{[4]}(CH_3)\}]_2$, welches aus kochendem Phenol in den, goldgelben, bei etwa 225° unter Zersetzung schmel- Kryställchen sich ergiebt und in den meisten Lösungs- unlöslich ist. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt diesen selbst in hoher Temperatur nicht. Heifse Salpetersäure mit ihm das entsprechende Nitroamin (siehe oben). de, verdünnte Kalilauge liefert alkalisch riechende Dämpfe e braune Lösung. — *Dinitromesitylen*, *Dinitro-m-xylol*, *-m-xylol* und *Dinitroprehnitol* verbinden sich nicht mit *schen Aminen. Dinitroprehnitol* wurde durch Behandeln *ntamethylbenzol* mit concentrirter Salpetersäure erhalten. rper bildete bei 173 bis 174° schmelzende Nadeln, wäh- acobsen[1]) 178° angegeben hatte.

Pomey[2]) erhielt eine Verbindung, $CuCl_2 . 2(C_7H_9N . HCl)$, *Toluidin* mit *Kupferchlorid* durch Kochen der gemischten gen resp. salzauren Lösungen von salzsaurem p-Toluidin pferchlorid, sowie Erkaltenlassen in goldgelben, schön glän- Krystallen. Der Körper löst sich leicht in Wasser, sowie Salzsäure.

rselbe[3]) hat ferner in gleicher Weise eine Verbindung, $(C_7H_9N . HCl)$, von *o-Toluidin* mit *Kupferchlorid* darge- Diese Substanz ist krystallinisch, hellgelb, sehr leicht in sodann auch in Salzsäure löslich.

Barzilowsky[4]) lieferte Beiträge zur Theorie der Bildung

. f. 1886, 600. — [2]) Compt. rend. 104, 300. — [3]) Daselbst, S. 365. em. Centr. 1887, 855 (Ausz.).

von *Anilinfarben* bei der Oxydation *aromatischer Amine.* —
von Ihm früher [1]) bei der Oxydation von *p-Toluidin* neben p-
toluol erhaltene rothe Körper, $C_{28}H_{26}N_4$, ist als *Azotolyl*, $C_{28}H$
aufzufassen. Diese Substanz resultirt neben anderen Prod
(hauptsächlich Azotoluol) auch, wenn *Hydro-p-azotoluol* in al
lischer Lösung mit rauchender Salzsäure und die sich
ergebende Flüssigkeit mit Oxydationsmitteln behandelt
Reines *Tolidin* (Schmelzpunkt 103°) liefert bei der Oxyd
seines Sulfats neben Harzen nur *Azotolyl.* Für letzteres
eine der Formeln $(-C_7H_6N{=}NH_6C_7-)_2$ oder $(-C_7H_6N-NH_6$
aufgestellt. Wenn das Azotolyl durch Erhitzen mit alkoholi
Ammoniumsulfidlösung in die *Hydroverbindung*, $(-C_7H$
$-HNC_7H_6-)_2$, übergeführt und diese vier bis fünf Stunde
concentrirter Salzsäure in geschlossenem Rohre auf 100° e
wird, so geht dieselbe in die *isomere Base*, $(H_2N-C_7H_5{=}C_7H_5-$
über. Das *Chlorhydrat*, $(C_7H_7N.HCl)_8.3H_2O$, der let
bildet farblose, in feuchtem Zustande an der Luft sich
roth färbende Krystalle, die sich in gelinder Wärme zers
Die freie Base ist farblos, färbt sich aber rasch roth un
sich in Säuren mit kirschrother Farbe, welche beim Stehen a
Luft rasch stärker wird. Nunmehr fällen Alkalien als dunkelr
Niederschlag eine neue *Base*, welcher Derselbe wegen
Analogie mit Rosanilin den Namen *Pararostoluidin* und die F

$$\begin{array}{l} H_2N-C_7H_5-C_7H_5NH_2 \\ O \quad | \quad\;\; | \quad\;\; O \\ H_2N-C_7H_5-C_7H_5NH_2 \end{array}$$

beigelegt, ohne aber für jetzt die Art de
dung beider Sauerstoffatome anzugeben. Dieser *Farbstoff* en
auch leicht, wenn eine verdünnte Lösung von schwefels
p-Toluidin mit viel Schwefelsäure und Kaliumdichromat ve
wird.

E. Kock [2]) hat bei der Reduction von *m-Mononitrotolu*
Zinkstaub und Salzsäure neben dem m-Toluidin das
Goldschmidt und Hönig [3]) aus o-Chlortoluol gewo
bei 83° schmelzende *o-Monochlor-m-toluidin* erhalten,
welchem Er einige neue Derivate beschreibt. Das *S*

---

[1]) JB. f. 1875, 703. — [2]) Ber. 1887, 1567. — [3]) JB. f. 1886, 663 f

$lNH_2)_2 . H_2SO_4$, ist in Wasser schwer löslich. *Di-o-chlor-*
harnstoff, $CO(-NHC_7H_6Cl)_2$, resultirt durch Einwirkung
hlorkohlenoxyd auf das in Benzol gelöste Chlortoluidin.
det kleine, bei 271° schmelzende Blättchen. *Di-o-chlor-*
sulfoharnstoff, $CS(-NHC_7H_6Cl)_2$, stellt seideglänzende, bei
hmelzende Blättchen vor. — Auch *Mononitrobenzol*, *o-* und
nitrotoluol und *α-Mononitronaphtalin* gaben bei der Reduc-
t Zinkstaub und Salzsäure neben dem betreffenden Amin
hlorte Base, und zwar *p-Monochloranilin*, *gechlorte Toluidine*
chlortes Naphtylamin. Bei Anwendung von Eisen oder
lorür und Salzsäure zur Reduction von Nitrobenzol, p- und
rotoluol ergaben sich nur die chlorfreien Basen. — *o-* und
nitrophenol, sowie *m-Mononitroanisol* gaben auch bei der
ion mit Zink und Salzsäure nur reines *o-* und *p-Monoamido-*
resp. *m-Anisidin.* — Auf die Menge der entstehenden
ltigen Basen ist die Temperatur bei der Reduction von
ichem Einflusse.

Truhlar [1]) stellte Derivate des *Thio-p-toluidins* [2]), welches
Amidothio-p-tolyl nennt, dar. Das *Bromhydrat*, $C_{14}H_{16}N_2S$
, wird aus einer alkoholischen Lösung der Base durch
üssige, concentrirte Bromwasserstoffsäure gefällt; es kry-
t aus heifsem Alkohol in weifsen, fast nicht in Aether,
icht in Wasser und Alkohol löslichen Nadeln. Das *Jod-*
$C_{14}H_{16}N_2S . 2HJ$, erscheint aus Alkohol in bräunlichen,
schon in kaltem Alkohol, Aether und Wasser löslichen
, welche sich bei etwa 100° zersetzen und schwer von con-
er, leicht von schwach verdünnter Jodwasserstoffsäure auf-
nen werden. Das *Pikrat*, $C_{14}H_{16}N_2S . 2C_6H_2(NO_2)_3(OH)$,
lisirt aus Alkohol in kugeligen Aggregaten, aus Benzol in
inzenden, concentrisch gruppirten, schwefelgelben Nadeln
chmelzpunkt 179°, die bei raschem Erhitzen verpuffen,
schon von kaltem Alkohol, warmem Benzol, kaum von
und kaltem, leichter von heifsem Wasser aufgenommen
. Bei längerem Kochen der wässerigen Lösung fällt ein

er. 1887, 664; Chem. Centr. 1887, 8, 9, 300, 637 (Ausz.). — [2]) JB. f.
1.

unlösliches *basisches Pikrat* aus. Das *Oxalat* ist leicht l
und ziemlich unbeständig. — *Thio-p-acettoluid*, S(C_7H_6–NH–C_2
resultirt durch Versetzen der Base mit 2 Mol. Acetanh
späteres Erwärmen, Durchschütteln der festen Reactions
mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol in weifsen,
glänzenden, sehr leicht in Alkohol und Benzol, schwer in A
nicht in Wasser löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 21
Thio-p-benzoyltoluid, S(C_7H_6–NH–$C_7H_5O)_2$, wurde durch Er
der Base mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem W
bade, Digestion mit kalter Sodalösung und Krystallisire
Alkohol in weifsen, glänzenden, in kaltem Alkohol und B
schwieriger in Aether löslichen und bei 185 bis 186° schmelz
Nadeln gewonnen. — *Thio-p-tolylurethan*, S(C_7H_6–NH–CO_2C
wird durch Versetzen einer kalten Lösung der Base in B
mit der berechneten Menge Chlorameisensäureäther, Abfil
des ausgeschiedenen salzsauren Thio-p-toluidins, Eindan
Ausfällen dunkler Substanzen mit Petroleumäther, Stehen
des Filtrats und Umkrystallisiren in weifsen, bei 113° schm
den Warzen erhalten. Es löst sich leicht schon in kaltem
zol, Aether und Alkohol. Bei langsamem Erhitzen über s
Schmelzpunkt hinaus kann es verflüchtigt werden. *Thio-p-*
diharnstoff, S(C_7H_6–NH–CO–$NH_2)_2$, entstand durch Erhitzen
wässerigen Lösung des Chlorhydrats der Base mit der berech
Menge isocyansauren Kaliums und Umkrystallisiren der f
Ausscheidung aus heifsem Benzol in weifsen, 1 Mol. Kry
benzol enthaltenden, bei 150 bis 151° schmelzenden N
welche in der Wärme von Aether, Benzol, Alkohol und W
leicht aufgenommen werden. Auch verdünnte Säuren löse
Körper unverändert und leicht auf. Nach längerem Er
auf 100 bis 110° besafs die Verbindung die Zusammense
4[S(C_7H_6–NH–$CONH_2)_2$]. 3C_6H_6. — *Thio-p-tolyl-disulfohar*
S(C_7H_6–NH–CS–$NH_2)_2$, wurde durch Verdampfen der wässe
Lösung berechneter Mengen von salzsaurem Thio-p-toluidi
Rhodanammonium zur Trockne, Aufnehmen mit heifsem Alk
Fällen mit Wasser, Lösen in Benzol und Zusatz von Ligroï
weifses, amorphes, bei 120 bis 121° schmelzendes, leicht in

r leicht in heifsem Benzol und Alkohol, schwer in Aether
Pulver erhalten. Heifse, verdünnte Säuren nehmen den
ziemlich leicht und unverändert auf. — *Thio-p-tolyl-di-*
lfoharnstoff, $S(C_7H_6-NH-CS-NH-C_6H_5)_2$, resultirte durch
n der Base in Benzollösung mit der berechneten Menge
nföl, Verdampfen zur Trockne, Lösen in Benzol und
rtes Fällen mit Ligroïn, sowie Umkrystallisiren aus Ben-
oïn in weifsen, bei 134° schmelzenden, leicht schon in
Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aether, nicht in
löslichen Nadeln. Verdünnte Säuren nehmen ihn leicht
erändert auf. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt
oder bei der Destillation einer Lösung von Thio-p-toluidin
lsenföl ergiebt sich *Diphenylsulfoharnstoff*[1]). — Um *Dithio-*
harnstoff, $CO{=}[-NHC_7H_6-S-H_6C_7HN-]_2{=}CO$, darzustel-
et man in eine Lösung des Thio-p-toluidins in Benzol
lenoxyd ein, kocht die Fällung mit alkoholischem Ammo-
, wäscht den Rückstand mit Alkohol, löst ihn in solchem
npft ein und fällt mit Wasser. Das erhaltene weifse,
Pulver löst sich schwer in Aether und kaltem, leichter
m Alkohol, kaum in Benzol und zersetzt sich bei 130°,
rher zu schmelzen. Der Körper wird von kochender,
irter Salzsäure nicht, von kalter, rother, rauchender Sal-
re unter Zersetzung leicht, von kalter, concentrirter
säure langsam aufgenommen. — *Dithio-p-tolyl-disulfo-*
, $CS{=}[-NHC_7H_6-S-H_6C_7-HN-]_2{=}CS$, scheidet sich neben
bei sieben- bis achttägigem Kochen des Thio-p-toluidins
rschüssigem Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung
s erhaltene schmutzigweifse Pulver wird successive mit
kohlenstoff, Aether und Alkohol ausgekocht, worauf es
bis 231° schmilzt. Dasselbe ist in allen gebräuchlichen
mitteln nicht, dagegen in kalter, rother, rauchender Sal-
re und heifser, concentrirter Schwefelsäure löslich. Bei
indigem Erhitzen des Körpers mit concentrirter Salzsäure
bis 200° ergaben sich Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd.

[1]) ...sanitsch, JB. f. 1886, 557.

salzsaures Thio-p-toluidin und Spuren eines Mercaptans
einem Falle bildeten sich beim Kochen von Thio-p-toluidi
Schwefelkohlenstoff, statt obigen Harnstoffs, zwei *Sulfoharn*
deren Gemisch weit oberhalb 240° schmolz. — *Dithio-p-tol*
guanidin, $HNC=[-NH-C_7H_6-S-H_6C_7-HN-]_2=CNH$, wurde
dreistündiges Erhitzen von Dithio-p-tolyl-disulfoharnstoff
überschüssigem, alkoholischem Ammoniak und Quecksilbe
sowie Fällen des Filtrats mit Kochsalz erhalten. Es liefs
nicht krystallisiren und bildete ein weifses, bei 194 bis
unter Zersetzung schmelzendes, leicht in Benzol und he
Alkohol, schwerer in Aether und kaltem Alkohol lösliches P
von ausgesprochen basischem Charakter. Aus der Auflösu
verdünnter Schwefelsäure fällt ein Ueberschufs der letztere
Sulfat in weifsen, nicht krystallisirbaren Flocken. Das *C*
platinat, $C_{30}H_{30}N_6S_2 . 2HCl . PtCl_4$, ist ein in Alkohol etwa
liches, in Aether und Benzol unlösliches, braunes, amo
Pulver. *Dithio-p-tolyl-di-phenylguanidin*, $H_5C_6NC=[-NH-$
$-S-H_6C_7-HN-]_2=CNC_6H_5$, entsteht durch zwei- bis drei
diges Erhitzen des Dithio-p-tolyl-disulfoharnstoffs mit
schüssigem Anilin und Quecksilberoxyd auf dem Wasser
Verdampfen, Ausziehen mit Alkohol und Fällen mit Wasse
braunes, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol lösl
nicht krystallisirendes und etwa bei 118 bis 119° schmelz
Harz. Dasselbe ist leicht in Säuren löslich. Die *Salze* krys
siren nicht. — *Thio-p-tolyl-di-phenylguanidin*, $S(-C_7H_6$
$\equiv[=NH,-NHC_6H_5])_2$, bildet sich beim Erhitzen von Thio-p-
di-phenylsulfoharnstoff mit überschüssigem, alkoholischem A
niak und Quecksilberoxyd. Das eingeengte Filtrat läfst au
satz von Wasser die Base ausfallen, welche aus Aether-Li
in kleinen, weifsen, bei 152 bis 153° schmelzenden, in k
Alkohol, Aether und Benzol leicht löslichen Nadeln krystal
Ihr *Chloroplatinat*, $C_{28}H_{28}N_6S . 2HCl . PtCl_4$, fällt aus wäs
alkoholischer Flüssigkeit als gelbes, amorphes, sehr schw
Alkohol, nicht in Aether und Benzol lösliches Pulver niede
Um *Thio-p-tolyl-tetraphenyl-diguanidin*, $S(C_7H_6NHC\equiv[=N$
$-NHC_6H_5])_2$, darzustellen, erhitzt man Thio-p-tolyl-di-phenyls

ff in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Anilin und
lberoxyd, verdampft das Filtrat, nimmt mit Alkohol auf,
nit Thierkohle und fällt mit Wasser und Kochsalz. Die
ıbstanz bildet ein graues, amorphes, bei 106⁰ schmelzendes,
icht in Alkohol, Aether und Benzol lösliches Pulver. —
iotoluol, $S(C_7H_6OH)_2$, wird durch Kochen von *Tetraazo-*
lchlorid [1]) mit Wasser gewonnen, indem man Thio-p-tolui-
Mol.) in Salzsäure (4 Mol.) löst, unter Kühlen durch
er eine verdünnte Lösung von Natriumnitrit (2 Mol.) all-
hinzufügt, nach 12 Stunden mit Wasser verdünnt und
ıgsam zum Sieden erhitzt, ausgeschiedenes Harz abfiltrirt
t Kochsalz sättigt. Die ausfallenden, rothbraunen Flocken
abgeprefst, in Natronlauge gelöst, sofort mit Salzsäure
gefällt und dies mehrmals wiederholt. Man kann auch
ol lösen und fractionirt mit Petroleum fällen. Das fast
ifse Product färbt sich rasch und bildet getrocknet ein
braunes, amorphes Pulver. Das Dioxythiotoluol ist schwer
ser, viel leichter in Alkohol und Aether, sehr leicht in
löslich. Es schmilzt bei etwa 135⁰ [2]). Die Lösung in
rirter Schwefelsäure wird durch etwas Salpetersäure gelb,
alpetrige Säure dunkelviolett gefärbt. Die wässerigen
n der Alkalisalze färben sich mit Tetraazothiotoluolchlorid
xroth und scheiden bald einen *Farbstoff* als rothes,
es Pulver ab. — *Dichlor-*, *Dibrom-* und *Dicyanthiotoluol*
ich nach der Sandmeyer'schen Methode [3]) aus dem *Tetra-*
luolchlorid nicht erhalten. Dagegen gab dieses beim Er-
nit überschüssiger Salzsäure ein leicht erstarrendes, chlor-
Oel.

Hinsberg [4]) untersuchte die Einwirkung *einwerthiger*
e der Fettreihe auf *m-p-Toluylendiamin*. — Dafs das
von Demselben [5]) erhaltene *Benzylbenzenyldiamidotoluol*
benzoylanhydrodiamidotoluol), $C_7H_6=[-N=C(C_6H_5)-N$

ıhl u. Comp., JB. f. 1885, 2231. — [2]) An einer der citirten Stellen
entr. 1887, 9) ist der Schmelzpunkt zu oberhalb 150⁰ angegeben. —
1884, 467. — [4]) Ber. 1887, 1585. — [5]) JB. f. 1886, 689 (*Benzyl-*
benzdiamidotoluol).

$(CH_2C_6H_5)$–], in der That mit dem *Tolubenzaldehydin* von
burg[1]) identisch ist, ergab die krystallographische Unter
durch C. C. Stuhlmann, welche zu denselben Resultaten
wie die frühere Untersuchung des Tolubenzaldehydins
Bodewig[2]). — *Benzylidenanilin*, $C_6H_5N{=}CHC_6H_5$, ge
Erhitzen nicht in ein substituirtes Amidin über, sondern
sich unzersetzt destilliren (Siedepunkt bei etwa 300°) u
mehrere Stunden lang in geschlossenem Rohre auf 280° erh
Bei der Einwirkung von *Acetaldehyd* auf m-p-Toluyle
entsteht als Hauptproduct *Aethyläthenyldiamidotoluol*, C_7
$=C(CH_3)–N(C_2H_5)–]$[3]), neben wenig Aethenyldiamidotolu
zwar ersteres nach der Gleichung: $C_7H_6(NH_2)_2 + 2C$
$= C_7H_6(–N{=}CH–CH_3)_2 + 2H_2O = C_7H_6{=}[–N{=}C(CH_3)–N($
Zur Ausführung der Reaction wird das Toluylendiamin
stark verdünnter Essigsäure gelöst und unter Kühlen m
mehr als der berechneten Menge Acetaldehyd versetzt. Nach
Stunden dampft man ein, fällt mit Ammoniak, nimmt mi
auf, verdunstet diese Lösung und übersättigt den rücks
Syrup mit starker Jodwasserstoffsäure. Das nach eini
sich ausscheidende Jodhydrat des Aethyläthenyldiami
wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt, in das Nitrat
delt und aus diesem die freie Base mit Ammoniak abge
Das *Tartrat* der Base ist in Wasser ziemlich schwer lösl
Ferrocyanat fast unlöslich. — *Isobutyraldehyd* liefert mit
toluol (*m-p-Toluylendiamin*) vorwiegend *Isobutenyldiam*
neben wenig *Isobutylisobutenyldiamidotoluol*. Eine kalte
des Toluylendiamins in verdünnter Essigsäure wird m
wässerigen oder alkoholischen Auflösung von Isobutyrald
schüttelt, bis Phenanthrenchinon kein freies Diamin mehr
die filtrirte Lösung eingedampft, mit Ammoniak gefä
Niederschlag mit concentrirter Weinsäurelösung aufge
das gut krystallisirende Tartrat wiederholt aus Was
krystallisirt, die Base durch Alkali niedergeschlagen
verdünntem Alkohol krystallisirt. Das *Isobutenyldiam*

1) JB. f. 1878, 454. — 2) JB. f. 1879, 437. — 3) Hübner, J
445 (*Aethylanhydroacetdiamidotoluol*).

[–N=C–NH–]–CH$(CH_3)_2$, bildet farblose, leicht in Alkohol
ether, schwer in Wasser lösliche Nädelchen vom Schmelz-
157 bis 158° und von intensiv bitterem Geschmack. Die
sind in Wasser meistens sehr leicht löslich, mit Ausnahme
loroplatinats, des *Ferrocyanats* und des *Tartrats*. Letzteres,
$N_2 . C_4 H_6 O_6 . 2 H_2 O$, bildet weifse, in kaltem Wasser schwer
e Nadeln vom Schmelzpunkt 98°. Das *Isobutylisobutenyl-*
otoluol, $C_7 H_6$=[–N=C$(C_3 H_7)$–N$(C_4 H_7)$–], hinterbleibt beim
iren der obigen, rohen, essigsauren Lösung des Isobutenyl-
otoluols als ölige Masse. Man löst dasselbe in heifser,
trirter Salzsäure, fällt in der Hitze mit Wasser, filtrirt
und läfst krystallisiren. Das so gewonnene *Chlorhydrat*,
N_2.HCl, löst sich leicht in concentrirter, schwer in ver-
r Salzsäure. Das reine Salz stellt ziemlich grofse, farblose
lle vor. Die freie Base wird durch Alkali als Oel ab-
eden. Sie konnte wegen ihrer zu geringen Menge nicht
untersucht werden. In ziemlich gleicher Weise reagirt der
yraldehyd mit m-p-Toluylendiamin in Abwesenheit eines
gsmittels, sowie in Gegenwart von Eisessig oder Alkohol. —
andere Aldehyde der Fettreihe, wie *Propionaldehyd* und
hol, liefern mit *o-Diaminen* sehr beständige Verbindungen
lrobasen?).

Merz und P. Müller[1]) haben die drei *Kresole* in *Mono-*
itolylamine übergeführt, und zwar nach derselben Methode,
Sie[2]) zur Darstellung des Anilins und Diphenylamins aus
angewandt hatten. Auch die Reindarstellung der ge-
n primären und secundären Tolylamine geschah in der
eschriebenen Weise. — *p-Kresol* gab durch 40 stündiges
en mit 3 Thln. Bromzinkammoniak und 1 Thl. Brom-
ium auf 300 bis 310° resp. 330 bis 340°: 25 Proc. *p-To-*
37,5 bis 40 Proc. *Di-p-tolylamin* (Schmelzpunkt 79°) und
3 Proc. kohleartige Substanz resp. 24,5 Proc. p-Toluidin,
oc. Di-p-tolylamin und 5,5 Proc. kohleartige Substanz. Bei
digem Erhitzen des p-Kresols mit 4 Thln. Chlorzink-

Ber. 1887, 544. — [2]) JB. f. 1886, 811.

ammoniak und 1 Thl. Salmiak auf 330 bis 340° resultirten
bis 45 Proc. p-Toluidin, 30 bis 31,5 Proc. Di-p-tolylamin
6 bis 8 Proc. kohleartige Substanz. Den Siedepunkt de
dieser Reaction, wie denjenigen des nach Girard, de L
und Chapeautot [1]) aus p-Toluidin gewonnenen *Di-p-tolyla*
$(C_7H_7)_2NH$, fanden Merz und Müller zu 320 bis 321°,
wie Erstere zu 355 bis 360°. — *o-Kresol* lieferte bei 40stünd
Erhitzen mit 3 Thln. Bromzinkammoniak und 1 Thl. B
ammonium auf 300 bis 310° resp. 315 bis 320°, sowie mit 4
Chlorzinkammoniak und 1 Thl. Salmiak auf 330 bis 340° 28
50,3, sowie 48 bis 55 Proc. *o-Toluidin* (Siedepunkt 197 bis
2,5 resp. 10, sowie 7 bis 7,5 Proc. *Di-o-tolylamin* (Siedepunkt
bis 308° [2]) und 2,5 resp. 3, sowie 5 bis 6,5 Proc. kohleartige
stanz. Die secundäre Base erstarrte in einer Mischung au
und Kochsalz nicht. Ihre Lösung in concentrirter Schwefel
wurde durch etwas Salpetersäure nach einander gelb, grün
rothbraun, durch etwas salpetrige Säure purpurroth, dann
violett und darauf dauernd blauviolett gefärbt. — *m-Kreso*
gab durch 40stündiges Erhitzen mit 3 Thln. Bromzinkamm
und 1 Thl. Bromammonium auf 300 bis 320°, resp. 4 Thln. C
zinkammoniak und 1 Thl. Salmiak auf 330 bis 340° 27 b
resp. 25 Proc. *m-Toluidin*, 51 bis 53 resp. 47,5 Proc. *Di-m-*
amin und 2,5 bis 4 resp. 5 Proc. kohleartige Substanz.
m-Toluidin siedete bei 202 bis 205° [3]). Sein Acetylderivat sch
bei 65°. Das Di-m-tolylamin siedete bei 321 bis 324° [4]) un
starrte bei — 12° noch nicht. Seine Lösung in concent
Schwefelsäure wird durch etwas salpetrige Säure bläulich
durch Salpetersäure gelb, dann gelbbraun und schliefslich
lichgrün gefärbt.

H. Goldschmidt und N. Polonowska [5]) haben
Anisamin (*Anisylamin*), $C_6H_4=[-CH_2NH_{2[1]}-OCH_{3[4]}]$ [6]), d

---

[1]) JB. f. 1866, 432. — [2]) Nach Girard u. Willm, JB. f. 1876
siedet die Base (Di-o-kresylamin) bei 304 bis 308°. — [3]) Nach Loren
bis 205°, JB. f. 1874, 748. — [4]) Nach Cossak bei 319 bis 320°, JB. f.
540. — [5]) Ber. 1887, 2407. — [6]) Cannizzaro, JB. f. 1860, 423.

ion von *Anisaldoxim*[1]), dessen Schmelzpunkt Sie, ab-
nd von Westenberger[1]) (45°), zu 61° bestimmten, mit
namalgam und Alkohol dargestellt. Nach dem Verdünnen
asser wurde mit Aether extrahirt, die rückständige Flüssig-
it Alkali und Wasserdampf destillirt und das Destillat mit
ure eingedampft. Das in langen Prismen auskrystallisirende
ydrat, $C_8H_{11}NO.HCl$[2]), des Anisamins war sehr leicht in
· löslich und schmolz bei 231°. Das *Chloroplatinat*,
$NO.HCl)_2.PtCl_4$[2]), fiel in goldgelben Blättchen nieder,
h aus heifsem Wasser umkrystallisiren liefsen. Das *Queck-*
loriddoppelsalz, $C_8H_{11}NO.HCl.HgCl_2.H_2O$, bildet silber-
nde, in heifsem Wasser ziemlich schwer lösliche Blättchen
chmelzpunkt 200° (unter Zersetzung). Das freie *Anisamin*
aus der concentrirten wässerigen Lösung des Chlorhydrats
Zusatz von Natriumhydrat, Aufnehmen mit Aether und
nsten der mit Aetzkali getrockneten Aetherlösung als ein
es, basisch riechendes, bei 234 bis 235° (724 mm Druck)
etzt siedendes, in Wasser leichter als in Aether lösliches
halten. Alkalien scheiden es aus der wässerigen Lösung
eim Stehen an der Luft erstarrt die Base zu weifsen, bei
chmelzenden Nädelchen von *anisylcarbaminsaurem Anis-*
Das bei der Behandlung der Base mit Acetanhydrid unter
· Wärmeentbindung entstehende *Acetylanisamin* (*Anisyl-*
id), $CH_3O-C_6H_4-CH_2-NH-C_2H_3O$, wird durch Wasser ge-
nd erscheint aus Alkohol in farblosen, bei 96° schmelzen-
Nadeln. *Anisylharnstoff*, $CH_3O-C_6H_4-CH_2-NH-CO-NH_2$,
t sich beim Erwärmen des Chlorhydrats der Base mit iso-
urem Kalium in wässeriger Lösung in langen, in heifsem
: löslichen und bei 167° schmelzenden Nadeln aus. *Anisyl-*
nstoff, $CH_3O-C_6H_4-CH_2-NH-CS-NH_2$, wurde durch Ver-
en der wässerigen Lösung von salzsaurem Anisamin und
nammonium, Aufnehmen mit Aether-Alkohol, Verdampfen
mkrystallisiren aus Alkohol in sternförmig gruppirten, farb-
in Wasser leicht löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 95°

JB. f. 1883, 635. — [2]) Cannizzaro, JB. f. 1860, 423.

erhalten. *Dianisylthioharnstoff*, $(CH_3O-C_6H_4-CH_2-NH)_2CS$ giebt sich durch Zusammenbringen der Base mit Schwefelko stoff, Kochen des resultirenden festen *Additionsproductes* Alkohol, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht, Verdar und Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen, bei 149 bis schmelzenden Nadeln. *m-Mononitroacetylanisamin*, $C_6H_3\equiv[-O($ $-NO_{2[3]}, -CH_2-NH-C_2H_3O_{[1]}]$, resultirte durch Eintrager Acetylanisamins in stark gekühlte, rauchende Salpetersäure gießsen in Eiswasser und Uebersättigen des Filtrats mit A niak als gelber, krystallinischer Niederschlag. Aus Alkoh scheint es in gelblichen, bei 137° schmelzenden, in he Wasser, Aether und Benzol sehr schwer löslichen Prismen. der Oxydation desselben (1 g) mit Kaliumdichromat (2 Schwefelsäure (5 g) und Wasser (15 g) entstand Nitranissä (Nitranisinsäure) vom Schmelzpunkt 186°, wodurch obige stitution des Nitroacetylanisamins bewiesen ist. Der *Methy* der *Nitroanissäure* schmilzt bei 108° und nicht bei 100° Cahours[1]) angegeben hatte. In geringer Menge direct bein gießsen des Nitrirungsproductes in das Eiswasser ausgefallene liche Flocken erwiesen sich als *p-Mononitroanisol*, $C_6H_4(N$ $(OCH_3)_{[4]}$ vom Schmelzpunkt 51° [2]). Ihre Menge war größser b rascher Nitrirung. — Das m-Nitroacetylanisamin, welches nicht verseifen läfst, giebt bei der Reduction mit Zinn und säure das *m-Monoamidoanisamin*, $C_6H_3\equiv[-OCH_{3[4]}, -N$ $-CH_2-NH_{2[1]}]$, dessen in üblicher Weise dargestelltes *Chlorh* kleine, farblose Nädelchen bildete. Das Salz ist sehr unbest und färbt sich rasch schwarz. Das ebenfalls leicht zerset *Chloroplatinat*, $C_8H_8O(NH_2.HCl)_2.PtCl_4$, fällt aus concent Flüssigkeit in orangegelben Blättchen nieder. Die freie Ba ein basisch riechendes, in Aether schwer lösliches, mit W dampf kaum flüchtiges Oel, welches an kohlensäurehaltiger fest wird. Ihr *Diacetylderivat*, $C_8H_8O(NHC_2H_3O)_2$, bildet v in heifsem Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren löslich Alkalien unlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 185°.

---

[1]) Cahours, Ann. Chem. 56, 315. — [2]) JB. f. 1867, 619 (*Isonitroa* f. 1878, 549.

J. Steinhart[1]) machte Mittheilungen über einige *Anisyl-* — Bei der Reduction von *Anishydroamid*[2]) (20 g) in -alkoholischer Lösung mit 3 procentigem Natriumamalgam unter schliefslichem Erwärmen auf dem Wasserbade ent- *Di-* (8 bis 10 g) und *Monoanisylamin* (3 bis 4 g). Zur ıg des *Dianisylamins* wurde mit Wasser verdünnt, das ab- und gewaschene Oel mit Aether aufgenommen, die ge- ɔte Lösung verdunstet und der in einer Kältemischung ɛe Rückstand abgesaugt. Die so resultirenden weifsen des *Dianisylamins* $(CH_3O)C_6H_4-CH_2-NH-CH_2C_6H_4(OCH_3)$, ɛen bei 34°, lösten sich nicht in Wasser, dagegen in jedem ɛnisse in Alkohol und Aether. Die Base zersetzt sich beim ren zwischen 130 und 180° in Ammoniak, einen flüssigen ınen krystallinischen Körper. *Salzsaures Dianisylamin*, $)_2$NH.HCl, krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen, ³° schmelzenden, fast nicht in kalten Wasser, leicht in l löslichen Prismen. Das *Nitrat* ist schwerer löslich. Das *ɔlatinat*, $[(C_8H_9O)_2NH.HCl]_2.PtCl_4$, fällt in gelben Nadeln *Nitrosodianisylamin*, $(C_8H_9O)_2=N-NO$, wird durch Ver- einer warmen Lösung von salzsaurem Dianisylamin mit orderlichen Menge salpetrigsaurem Natrium und Umkry- en der Fällung aus heifsem Alkohol in Nadeln vom Schmelz- 30° gewonnen, welche die Liebermann'sche Reaction trosoamine geben. — *Monoanisylamin*, $C_6H_4(OCH_3)CH_2$), wird gewonnen, indem man die bei der Reduction des lroamids resultirende Flüssigkeit nach Zusatz von Wasser mit überschüssiger Salzsäure eindampft, erkalten läfst, ltrat vom auskrystallisirenden salzsauren Dianisylamin ɛh macht, mit Aether auszieht und die in Lösung ge- e Base destillirt. Monoanisylamin ist ein farbloses, zwi- 170 bis 175° im Vacuum und bei 220 bis 223° unter Luft- siedendes Oel. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine ıe Färbung. Das *Chlorhydrat*, $C_8H_{11}NO.HCl$[3]), bildet bei

ɴnn. Chem. 241, 332. — [2]) Cahours, Ann. Chem. Pharm. 56, 309. ɔldschmidt und Polonowska, vorstehende Abhandlung (Anis-

230° schmelzende Blättchen. Das ziemlich schwer lö
Chloroplatinat, $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$, stellt hellgelbe, bei
schmelzende Nadeln vor. — *Anishydroanilid*, $C_6H_4(OCH$
$=NC_6H_5$ [1]), ergiebt bei der Reduction (5 g) in absolut-alkoholi
Lösung (60 g) mit 3 procentigem Natriumamalgam (170 g) i
Wärme *Anisylanilin* (*Anisylphenylamin*), $(CH_3O)C_6H_4CH_2NH$
welches beim Verdünnen mit Wasser ausfällt und aus Al
oder Holzgeist in bei 64,5° schmelzenden, in Benzol, Li
Aether und Chloroform leicht löslichen Prismen krysta
Das *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{14}ONH.HCl$, bildet weifse, bei
schmelzende Blättchen, das *Sulfat* gelbe, zerfliefsliche W
das *Chloroplatinat*, $(C_{14}H_{14}ONH.HCl)_2.PtCl_4$, hellgelbe N
Nitrosoanisylphenylamin, $(CH_3O)C_6H_4CH_2–N(NO)–C_6H_5$,
stallisirt aus Aether-Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 10
Anishydro-p-toluid, $C_6H_4(OCH_3)CH=NC_6H_4CH_3$, ergiebt
durch Erwärmen von *Anisaldehyd* (6 g) mit *p-Toluidin*
Waschen des Reactionsproductes mit verdünnter Essigsäur
dann mit kaltem Alkohol, sowie Umkrystallisiren aus letzt
in weifsen, bei 92° schmelzenden Nadeln. Das daraus be
Reduction in obiger Weise entstehende *Anisyl-p-tol*
$(CH_3O)C_6H_4CH_2–NH–C_6H_4–CH_3$, erscheint aus Alkohol in la
weifsen, bei 68° schmelzenden Säulen, welche von den üb
Lösungsmitteln, aufser Wasser, leicht aufgenommen werden.
Chlorhydrat, $C_{15}H_{16}ONH.HCl$, resultirt aus Wasser in Blät
vom Schmelzpunkt 160°, das *Chloroplatinat* in concentrisch
pirten Nadeln. *Nitrosoanisyl-p-toluidin*, $C_{15}H_{16}ON(NO)$,
stallisirt aus heifsem Alkohol in Prismen vom Schmelz
108°. — *Anishydro-o-toluid* (*Anisyliden-o-toluidin*), $C_6H_4(OCH$
$=N–C_6H_4CH_3$, welches durch Erwärmen von *Anisaldehyd* (1
mit *o-Toluidin* (1 Mol.) auf dem Wasserbade, Verjagen de
bildeten Wassers bei 110 bis 120°, Waschen des Rückstande
verdünntem Alkohol und Essigsäure und Absaugen rein gew
wird, schmilzt bei 32°. Bei der Reduction nach der obe
schriebenen Methode giebt diese Verbindung *o-Toluylanisy*

[1]) Schiff, JB. f. 1869, 606 (1).

(*Anisyl-o-toluidin*), $CH_3O-C_6H_4-CH_2-NH-C_6H_4-CH_3$, welches aus Alkohol in dreieckigen, farblosen, bei 55° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Das *Nitrosoamin* resultirte als gelbes, in einer Kältemischung nicht erstarrendes, mit Wasserdampf flüchtiges Oel. — *Anisyliden-β-naphtylamin*, $C_6H_4(OCH_3)CH=NC_{10}H_7$, welches beim Erhitzen von *Anisaldehyd* mit *β-Naphtylamin* und etwas absolutem Alkohol auf dem Wasserbade entsteht, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 98° schmelzenden Blättchen. Das daraus durch Reduction hervorgehende *Anisyl-β-naphtylamin*, $C_{10}H_7NH-CH_2C_6H_4(OCH_3)$, erscheint aus Alkohol in weifsen, bei 101° schmelzenden Blättchen, deren Lösungen in Ligroïn, Benzol und Alkohol rothviolett fluoresciren. Die ziemlich unbeständigen Salze sind in Wasser unlöslich. Das *Chlorhydrat* erscheint aus Alkohol in Krystallen vom Schmelzpunkt 195°. Das *Chloroplatinat* stellt hellbraune Nädelchen vor. Das Chlorhydrat und das Sulfat sind in Wasser schwer löslich. *Nitrosoanisyl-β-naphtylamin*, $C_{18}H_{16}N_2O_2$, krystallisirt aus Alkohol in röthlichen, bei 133° schmelzenden Blättchen. — *Anisylidendimethyl-p-phenylendiamin*, $(CH_3)_2NC_6H_4-N=CHC_6H_4(OCH_3)$, welches aus Anisaldehyd und *Dimethyl-p-phenylendiamin* hervorgeht, erscheint aus Alkohol in grüngelben, bei 148° schmelzenden Nadeln. Bei der Reduction entsteht daraus *Anisyldimethyl-p-phenylendiamin*, $CH_3O-C_6H_4-CH_2NH-C_6H_4N(CH_3)_2$, welches hellgrüne, bei 104° schmelzende Blättchen bildet und sich beim Stehen in alkoholischer Lösung ziemlich rasch zersetzt. Säuren nehmen den Körper ziemlich leicht auf; sein *Nitrosoamin* ist sehr zersetzlich.

J. H. Stebbins[1]) erhielt durch Condensation von *käuflichem Xylidin* mit *Benzaldehyd* nach dem von O. Fischer[2]) für die Darstellung des Diamidotriphenylmethans eingehaltenen Verfahren zwei amorphe Basen, in welchen Er *Diamido-o-dixylylphenylmethan* vermuthet. Durch Aethylirung und Oxydation mit Bleihyperoxyd resultirte eine grüne Lösung. Das Aethylirungsproduct hält Derselbe für *Tetraäthyldiamidodixylylphenylmethan*

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1887, 58. — [2]) JB. f. 1880, 560.

und dessen Oxydationsproduct für den dem Malachitgrün
sprechenden *Farbstoff*. Die Verbindungen sind nicht anal
worden.

K. Heumann und J. Wiernik[1]) machten Mittheilu
über *Phenylderivate* des *Aethans*, welche Sie durch Einwirl
von *Aethylenglycol*, *Monochloräthylenchlorid* und *Hexachlorkol*
stoff auf *Dimethylanilin* in Gegenwart von Chlorzink darstel
Durch längeres (etwa 14 tägiges) Erhitzen von *Aethyleng*
(1 Mol.) mit *Dimethylanilin* (etwas mehr als 2 Mol.) und Cl
zink auf 100 bis 120°, bis die blaue Farbe der Masse nicht
intensiver wurde und die Menge des unveränderten Dimet
anilins kaum mehr abnahm, Destilliren mit Aetznatron
Wasserdampf, Ausziehen des Rückstandes mit Aether und
dunstenlassen des Auszuges resultirte ein krystallinisch ersta
des Oel. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit kaltem Alk
gewaschen, getrocknet und wiederholt aus siedendem Alk
umkrystallisirt, wobei sich als schwerer lösliches Product w
Hexamethylparaleukanilin[2]) (Schmelzpunkt 173°) in Nädel
und als leichter lösliche Substanz das bei 89° schmelzende
methylamidophenyläthan — *Dimethyl-p-amidoäthylbenzol* —,
$(C_2H_5)N(CH_3)_2$, in Spiefsen ergab. Letzteres wird durch
dation mit Bleihyperoxyd und Essigsäure vorübergehend
violett gefärbt. Mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure li
es in der Hitze Chinon. Die neue Base löst sich auch leic
Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform und Aceton, nicht in Wa
Ihre *Salze* sind zerfliefslich und krystallisiren schwer.
Platindoppelsalz ist leicht zersetzlich. Mit Natriumnitrit li
die Base in gut gekühlter und ziemlich concentrirter salzsa
Lösung direct das in Wasser unlösliche *Nitrosomethylam*
phenyläthan (*Nitrosoamin*), $C_2H_5-C_6H_4-N(NO,CH_3)$, welches
schwache Base ist, aus heifsem Alkohol in gelben, bei
schmelzenden Nadeln krystallisirt und in verdünnten Säuren
löslich, dagegen in concentrirten Säuren löslich ist. Koch
Natronlauge greift das Nitrosoamin nicht an. Bei der Redu

[1]) Ber. 1887, 2421. — [2]) JB. f. 1883, 1803; f. 1884, 771.

des letzteren mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung, bis die Flüssigkeit hellroth geworden war, Versetzen mit Natronlauge, Ausziehen mit Aether und Verdunstenlassen des letzteren resultirte eine braune, ölige *Base*, welche an der Luft rasch dunkel wurde, bei etwa 260° siedete, in starker Kälte nicht erstarrte und in der Wärme Fehling'sche Lösung reducirte, wonach eine *Hydrobase*, $C_2H_5-C_6H_4-N(CH_3)-NH_2$, vorgelegen zu haben scheint. Eine aus derselben durch Kochen mit Acetanhydrid, Behandeln der Reactionsmasse mit Wasser und Ausschütteln mit Benzol erhaltene *Acetylverbindung* krystallisirte aus Alkohol in farblosen, rhombischen, auch in Aether und Benzol löslichen Tafeln vom Schmelzpunkt 68°. — Durch zweitägiges Erhitzen von 80 g (1 Mol.) *Monochloräthylenchlorid*, $C_2H_3Cl_3$, mit 220 g (3 Mol.) *Dimethylanilin* und 100 g Chlorzink auf 110 bis 120° entstand *Dichloräthylen* (Siedepunkt 37°), welches neben Dimethylanilin bei der Destillation der Masse mit Natronlauge und Wasserdampf überging, und gab der Destillationsrückstand an Aether ein braunes, schwer erstarrendes Oel ab. Beim Umkrystallisiren des festen Productes aus heifsem Alkohol schied sich zuerst das bei 125° schmelzende *Hexamethyltriamidotriphenyläthan*, $(CH_3)_2NC_6H_4-CH_2-CH=[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, in weifsen Nädelchen und darauf in kurzen, rothbraunen Prismen vom Schmelzpunkt 84° eine weitere *Verbindung* aus, deren Constitution noch festzustellen bleibt. *Hexamethyltriamidotriphenyläthan* ist nicht in Wasser, kaum in kaltem, schwer in heifsem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform, Aceton und Säuren löslich. Mit Bleihyperoxyd und Essigsäure giebt es zunächst eine blaue, dann eine röthliche und grüne Färbung. — 1 Mol. *Hexachlorkohlenstoff* (80 g) ergab durch Erhitzen mit 6 Mol. Dimethylanilin (250 g) und Chlorzink (240 g) auf den Siedepunkt des Dimethylanilins, bis das Gemenge nicht mehr nach Campher roch (etwa 20 Stunden), wobei *Perchloräthylen* (Siedepunkt 119 bis 121° [1]) auftrat, Destilliren mit Natronlauge und Wasserdampf, Ausschütteln mit Aether und Verdunstenlassen des letzteren ein

[1] Bourgoin, JB. f. 1875, 261.

braunes, bald erstarrendes Oel. Aus der Lösung des letzter
Alkohol krystallisirte *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* [1]
grofsen, farblosen Blättern vom Schmelzpunkt 90° heraus. S
von Jod färben diese Base smaragdgrün. Mit Bleihyperoxy
Essigsäure giebt dieselbe eine blaue Färbung, welche sic
Seide fixiren läfst. — Auch *Perchloräthylen* [2]) erzeugt mit *Dim
anilin* und Chlorzink unter den soeben angegebenen Beding
obiges *Tetramethyldiamidodiphenylmethan.*

P. Müller [3]) hat das *α-o-* und das *α-m-Xylenol* in *pr
und secundäre Xylylamine* übergeführt. — *α-o-Xylenol*,
$:CH_3:OH = 1:2:4$, vom Schmelzpunkt 61 bis 62° und
Siedepunkt 222 bis 224° [4]), wurde mit 3 Thln. Bromzinkamm
und 1 Thl. Bromammonium erhitzt. Zur Reinigung de
Wasserdampf übergetriebenen rohen *Xylidins* stellte E
Oxalat dar, aus welchem nach dem Umkrystallisiren aus he
Wasser die freie Base abgeschieden wurde, welche Er s
in das *Acetxylid*, $C_8H_9NHC_2H_3O$, überführte. Letzteres kry
sirte aus heifsem Wasser in weifsen, seideglänzenden Näde
vom Schmelzpunkt 134° des Acetylderivates aus (*β*- ode
o-Xylidin [5]). Das daraus abgeschiedene freie Xylidin siede
215 bis 220° und lieferte nach üblicher Methode ein Xyleno
Siedepunkt 218 bis 221°, welches in einer Kältemischun
Aether und fester Kohlensäure rasch glasartig erstarrte,
bei Lufttemperatur bald wieder schmolz. Welches Xylidi
vorlag, bleibt noch festzustellen. Das von der primären B
der gleichen Weise, wie Merz und Müller [6]) für die Tre
des Anilins vom Diphenylamin angaben, geschiedene *Dixyly*
$(C_8H_9)_2NH$, bildete nach dem Destilliren mit Wasserdamp
dann unter 40 mm Druck ein dickes Oel, welches in
Mischung von Aether und fester Kohlensäure erstarrte u
Lufttemperatur wieder schmolz. Die gelbe Lösung in concen
Schwefelsäure wurde durch Zusatz eines Nitrats oder

---

[1]) JB. f. 1879, 417, 419, 737. — [2]) Bourgoin, JB. f. 1875, 2
[3]) Ber. 1887, 1039. — [4]) JB. f. 1884, 714. — [5]) JB. f. 1885, 888. — [6])
1886, 811.

braun bis rothbraun. Bei 40 stündigem Erhitzen auf 310 bis 320° resp. 20 stündigem auf 330 bis 340° resultirten 25,5 bis 27,5 resp. 26,0 Proc. Xylidin und 48 bis 50 resp. 20 Proc. Dixylylamin neben 4 resp. 17 Proc. kohleartiger Substanz. — Das (flüssige) *α-m-Xylenol* (Siedepunkt 212°) wurde in obiger Weise mit Bromzinkammoniak und Bromammonium 40 (resp. 20) Stunden auf 310 bis 320° resp. 330 bis 340° erhitzt und das Product in bekannter Weise weiter verarbeitet. Das *Acetylderivat* des erhaltenen *Xylidins* erschien aus heifsem Wasser in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 129,5° des Acetylderivats des *α-m-Xylidins* [1]. Das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte *Di-α-m-xylylamin*, $(C_8H_9)_2NH$, siedete bei 305 bis 310° und verhielt sich im Uebrigen wie die obige isomere Verbindung. Es ergaben sich 39 resp. 40 Proc. primäre und 19,5 resp. 12,5 Proc. an secundärer Base neben 3,5 resp. 4,5 Proc. kohleartiger Substanz.

E. A. Klobbie [2] hat ein *Nitroamindimethyl* aus *Dimethylmesidin* dargestellt. — Um *Mesidin* zu erhalten, wurde nach Ladenburg's [3] Methode zunächst *Dinitromesitylen* reducirt. Hierbei erwies es sich als zweckmäfsig, den Dinitrokörper in concentrirter alkoholischer Lösung (1 Vol.) mit einer starken wässerigen Lösung (1 Vol.) von Schwefelammonium unter Druck 1 bis 2 Stunden auf 110 bis 115° zu erhitzen. Der Verdampfungsrückstand lieferte beim Umkrystallisiren aus Alkohol das *Mononitromesidin* (Schmelzpunkt 73° [3]) und letzteres bei der Behandlung mit Alkohol und salpetriger Säure das *Mononitromesitylen* [4], welches bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in Mesidin überging. — Durch 48 stündiges Erhitzen des Mesidins (10 g) mit Methylalkohol (9 g) und concentrirter Salzsäure (10 g) auf 220 bis 230°, Ausziehen der alkalisch gemachten Masse mit Aether und Verdunsten des letzteren resultirte *Dimethylmesidin*. Behufs der Nitrirung wurde letzteres mit concentrirter Schwefelsäure (1 Vol.) versetzt, diese Lösung in Salpetersäure (10 Thle.) vom specifischen Gewicht 1,5 eingetragen, das Ganze sehr kurze Zeit

---

[1] JB. f. 1885, 889. — [2] Rec. Trav. chim. Pays-Bas 6, 31. — [3] JB. f. 1874, 391. — [4] JB. f. 1867, 703; f. 1874, 392.

gekocht, die Lösung in kaltes Wasser gegossen und der Nie
schlag aus heifsem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Da
gewonnene *Dinitromesitylenmethylnitroamin*, $C_6(CH_3)_3(NO$
(NO_2, CH_3), bildet gelbliche, sehr schwer in Aether, E
säure, Petroleumäther und kaltem Alkohol, leicht in Be
heifsem Alkohol und Aceton lösliche, undurchsichtige Kryst
vom Schmelzpunkt 137 bis 138°. Beim Kochen mit Kalil
erleidet es keine Veränderung. Durch mehrstündiges Erhi
desselben mit Schwefelammonium auf 120° resultirte eine
Alkohol in gelben, bei etwa 137° schmelzenden Nadeln kryst
sirende Verbindung in geringer Menge. Ob letztere das un
änderte Nitroamin oder eine neue Substanz war, wurde
nicht festgestellt.

C. Gelzer[1]) beschrieb Derivate des *p-Monoamidoïsobutylben*
(*Phenisobutylamins*[2]), dessen Siedepunkt Er zu 235 bis 237° f
Die *Acetylverbindung* lieferte beim vorsichtigen Eintragen in
Eis gekühlte Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,485 *M*
nitroacetylamidoïsobutylbenzol, $C_6H_3\equiv[-NO_2, -C_4H_9, -NHC_2H$
welches durch Eiswasser ausgefällt und aus verdünntem Alk
umkrystallisirt wurde. Die aus diesem oder aus heifsem Wa
resultirenden gelben Nädelchen schmolzen bei 104,5° und sied
fast unzersetzt bei 250 bis 252°. Die gelbe Lösung der Ver
dung in kalter, alkoholischer Kalilauge färbt sich unter sta
Selbsterhitzung rasch rothgelb und läfst dann auf Wasserzu
Mononitroamidoïsobutylbenzol, $C_6H_3\equiv[-NO_2, -C_4H_9, -NH_2]$, — (
$: NH_2 = 1:2)$ —, in rothgelben Krystallen niederfallen. Die
verdünntem Alkohol erhaltenen Nädelchen oder Blättchen schme
bei 106,5°, lösen sich sehr schwer in siedendem Wasser, le
schon in kaltem Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aether.
Chlorhydrat, *Sulfat*, *Oxalat* und *Chloroplatinat* lösen sich le
in Wasser. Bei der Reduction der Nitrobase mit warmer c
centrirter Salzsäure und der berechneten Menge Zinnchlo
entstand *Diamidoïsobutylbenzol*, $C_4H_9-C_6H_3(NH_2)_2$, — $(NH_2 : N$
$= 1:2)$ —, welches aus alkalischer Flüssigkeit mit Aether ext

---

[1]) Ber. 1887, 3253. — [2]) JB. f. 1883, 700; f. 1884, 731.

hirt und mit Wasserdampf umdestillirt wurde. Die reine Base siedet bei 280 bis 282° und schmilzt bei 97,5°. Sie erscheint aus warmem Wasser in farblosen, glimmerähnlichen Blättern bis Tafeln, sublimirt leicht, ist sehr schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser, in kaltem Alkohol, Aether und Benzol löslich. Das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{16}N_2 . 2HCl$, krystallisirt aus Alkohol in leicht in Wasser und heifsem Alkohol löslichen Blättchen. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung kirschroth. Das in heifsem Wasser sehr schwer lösliche *Pikrat*, $C_{10}H_6N_2 . 2C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, erscheint aus warmem, verdünntem Alkohol in feinen, hellgelben Nädelchen. Das *Oxalat*, $(C_{10}H_6N_2)_2 . C_2H_2O_4$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen, welche in heifsem Wasser ziemlich leicht, in Weingeist schwer löslich sind. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung schön grün. *Phenanthroïsobutylphenazin*, $C_4H_9-C_6H_3=[-N-C-C_6H_4-C_6H_4-C-N-]$, wurde durch Versetzen einer Lösung von *Phenanthrenchinon* in Eisessig mit einer solchen von Diamidoïsobutylbenzol in Alkohol in hellgelben Nadeln erhalten, welche nach dem Krystallisiren aus heifsem Alkohol bei 146,5° schmolzen, sich kaum in siedendem Wasser und kaltem, schwer in kochendem Alkohol, leicht schon in kaltem Benzol oder Aether lösten. Concentrirte Salzsäure zersetzt den Körper selbst in der Hitze nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit schön kirschrother Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. Letzteres zersetzt die *Salze* dieser sehr schwachen Base. Das aus Benzollösung der letzteren durch Salzsäuregas gefällte *Chlorhydrat*, $C_{24}H_{20}N_2 . 2HCl$, krystallisirt aus warmer, verdünnter Salzsäure in feinen, gelben Nädelchen, welche schon beim Liegen an der Luft Salzsäure abgeben. *Benziloïsobutylphenazin*, $C_4H_9-C_6H_3=[-N-C-C_6H_5, -N-C-C_6H_5]$, wurde durch Vermischen warmer, alkoholischer Lösungen von Diamidoïsobutylbenzol (1 Mol.) und *Benzil* (1 Mol.), sowie Erkaltenlassen in feinen Nadeln gewonnen, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Es schmilzt bei 144°, löst sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Benzol, Aether und Schwefelkohlen-

stoff. Aus seinen gelbrothen Lösungen in concentrirten Mi
säuren wird es durch viel Wasser wieder gefällt. Das
hydrat, $(C_{24}H_{22}N)_2.HCl$, resultirt aus der warmen salzs
Lösung der Base als grünliches, krystallinisches Pulver, w
leicht schon mit Alkohol und Benzol dissociirt. — Bei der Red
des *Mononitroacetylamidoïsobutylbenzols* mit Zinnchlorür und
säure entstand eine in weifsen, concentrisch gruppirten Blä
krystallisirende *Verbindung*, welche wahrscheinlich die *An*
base, $C_4H_9-C_6H_3=[-N=, -NH-]\equiv C-CH_3$, vorstellt. An de
färbt sich dieselbe rasch roth- und später dunkelbraun.

H. Goldschmidt und A. Gefsner[1]) haben das *Cumy*
$C_6H_4=[C_3H_{7[1]}, -CH_2NH_{2[4]}]$ [2]), durch Reduction des Cuminaldo
(5 g) mit 2,5 procentigem Natriumamalgam (150 g) und E
(12 g) in alkoholischer Lösung bei 40 bis 50° in sehr gute
beute erhalten. Nach Beendigung der Reduction wurde die
Wasser verdünnte und mit Aether ausgezogene Flüssigke
Alkali und Wasserdampf destillirt, das Destillat mit Sal
eingedampft, mit Alkali und Aether ausgezogen, die äthe
Lösung mit festem Aetzkali getrocknet, verdunstet und der
stand rectificirt. Es resultirte derart das Cumylamin, (CH
$-C_6H_4-CH_2NH_2$, als wasserhelle, bei 225 bis 227° (724 mm I
siedende Flüssigkeit. Der früher[4]) angegebene Siedepunkt
ist hiernach falsch. Die Base riecht basisch, ist in Wasse
unlöslich und erstarrt an kohlensäurehaltiger Luft, wahrs
lich zu *cumenylcarbaminsaurem Cumylamin*, $C_{10}H_{13}-NH-CO$
$-C_{10}H_{13}$. Das *salzsaure Cumylamin*, $C_{10}H_{15}N.HCl$, kryst
aus Wasser in glänzenden, farblosen, leicht in Wasser und
hol löslichen Blättchen. Das hellgelbe *Chloroplatinat*, (C
$.HCl)_2.PtCl_4$, ist in Wasser fast unlöslich. Der *Cumeny*
stoff, der *Phenylcumenylharnstoff* und der *Dicumenylthioha*
zeigten die von Raab[5]) angegebenen Eigenschaften.
cumylamin, $C_3H_7-C_6H_4-CH_2-NHC_2H_3O$, wurde mit Hülf
Acetanhydrid bereitet. Es erscheint aus Ligroïn in perlm

---

[1]) Ber. 1887, 2413. — [2]) Rossi, JB. f. 1860, 414; Czumpelik,
1869, 692. — [3]) JB. f. 1883, 635. — [4]) JB. f. 1860, 414. — [5]) JB. f. 18

glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 65°, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in heifsem Wasser und heifsem, kaum in kaltem Ligroïn lösen. *Cumenylthioharnstoff*, C_3H_7–C_6H_4–CH_2–NH–CS–NH_2, resultirte durch Verdampfen der wässerigen Lösung von salzsaurem Cumylamin mit 1 Mol. Rhodanammonium, Auskochen des Rückstandes mit Benzol und Umkrystallisiren aus letzterem in farblosen, bei 110° schmelzenden, leicht in kaltem Wasser löslichen Blättchen. *Phenylcumenylthioharnstoff*, CS=[–NHC_6H_5, –NHCH_2–C_6H_4–C_3H_7], wurde aus der Aetherlösung von Cumylamin (1 Mol.) und Phenylsenföl (1 Mol.) durch Verdunsten, Aufnehmen mit wenig heifsem Benzol und Eingiefsen in Ligroïn als weifse, krystallinische, bei 106° schmelzende, leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in heifsem Wasser und heifsem Ligroïn lösliche Masse erhalten.

O. Fischer[1]) hat von Seinen Schülern[2]) neue[3]) aus *Aldehyden* und *primären Aminen* hervorgehende *Benzylidenverbindungen* darstellen und mit dreiprocentigem Natriumamalgam in alkoholischer Lösung reduciren lassen. Bei letzterer Operation entstehen *primäre Amine* vom Typus Benzylamin nur in geringer Menge, während *secundäre* sich in sehr guter Ausbeute ergeben. Man wendet dabei absoluten Alkohol an und reducirt anfangs in der Kälte, später in der Wärme. In dieser Weise reducirt, liefert *Hydrobenzamid*[3]) *Mono-* und *Dibenzylamin* neben etwas Ammoniak und Toluol. H. Zaunschirm erhielt aus 66 g Hydrobenzamid 30 g Di- und 6 g Monobenzylamin. Aus 20 g *Benzylidenanilin*[3]) resultirten 15 g *Benzylanilin* (Siedepunkt 298 bis 300°). — Ferner ist auch die Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf mehrere weitere[4]) Nitrosoamine studirt worden. Das früher[5]) aus *Nitrosobenzylanilin* mit alkoholischer Salzsäure erhaltene rothgelbe *Chlorhydrat* war ein Gemenge von salzsaurem Benzylanilin und *salzsaurem Benzylidenanilin*. Wenn Benzylidenanilin in alkoholischer Salzsäure gelöst und trockener Aether zugefügt wird,

---

[1]) Ann. Chem. **241**, 328. — [2]) Vgl. Steinhart, diesen JB. S. 915; Emmerich, daselbst, S. 927; Kohler, daselbst, S. 926. — [3]) Vgl. O. Fischer, JB. f. 1886, 882. — [4]) Siehe O. Fischer und Hepp, JB. f. 1886, 781; diesen JB. S. 862, 865. — [5]) JB. f. 1886, 783.

so fällt das salzsaure Salz in schönen Tafeln aus, welche
Wasser unter Abspaltung von Anilin und Benzaldehyd
zersetzt werden. *Nitrosodibenzylamin* regenerirt mit alkoholi
Salzsäure *Dibenzylanilin.*

L. Kohler[1]) reducirte einige *Benzylidenverbindunge*
Benzyliden-p-toluidin[2]) gab bei der Reduction mit Natrium
gam und absolutem Alkohol unter schliefslichem Erwä
Benzyl-p-toluidin, $C_6H_5CH_2-NHC_6H_4CH_3$, welches bei 31
313° unzersetzt siedet, bei längerem Stehen krystallinisch ers
sich leicht in Alkohol und Aether, fast nicht in Wasser
Das *Chlorhydrat* ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol
heifsem Benzol, das *Sulfat* leicht in Wasser löslich. *Nitros*
zyl-p-toluidin (Nitrosoamin), $C_{14}H_{14}N_2O$, erscheint aus Al
in gelben, bei 53° schmelzenden Blättchen. — *Benzyliden-β-*
tylamin (*Benzal-β-naphtylamin*[3]) geht bei der Reduction in
zyl-β-naphtylamin, $C_6H_5CH_2NHC_{10}H_7$, über, welches aus Al
in weifsen, federförmigen Gebilden, aus Aether in Prismen
stallisirt, sich nicht in Wasser, dagegen in Benzol und L
löst und bei 68° schmilzt. Der Körper ist eine schwache
Er wird leicht von verdünnter Schwefelsäure, sehr schwe
Salzsäure aufgenommen. *Benzyl-β-naphtylnitrosoamin*, $C_{17}H$
krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, bei 111 bis 112° sc
zenden Nadeln und ist ziemlich unbeständig. — *Benzy*
p-amidodimethylanilin, $C_{15}H_{16}N_2$, resultirt durch mehrstü
Erhitzen von *Benzaldehyd* (1 Mol.) mit *Monoamidodimethyl*
(1 Mol.) auf dem Wasserbade. Es erscheint aus Alkohol in
gelben, bei 101° schmelzenden, leicht in absolutem Al
Aether und Benzol löslichen Blättchen. Durch verdünnte Mi
säuren wird die Base leicht wieder in ihre Componenten g
ten sowie durch Reduction mit Natriumamalgam und Alkol
schwacher Wärme in *Benzyl-p-amidodimethylanilin*, C_6H_5C
$C_6H_4N(CH_3)_2$, übergeführt. Letzteres krystallisirt aus Al

---

[1]) Ann. Chem. **241**, 358. — [2]) H. Schiff, JB. f. 1865, 429 (*Dito*
ditolylamin). — [3]) Claisen, dieser JB.: Aldehyde der aromatischen
(Aldehyde gegen Phenole und Amine).

in gelblichen, bei 48° schmelzenden, leicht in verdünnten Säuren, in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn löslichen Blättchen. Das zugehörige *Nitrosoamin*, $C_{15}H_{17}N_3O$, scheidet sich aus Alkohol in gelben, bei 127 bis 128° schmelzenden Nadeln ab, welche sich beim Erhitzen für sich oder mit concentrirten Säuren zersetzen.

O. Emmerich [1]) besprach einige *Oxybenzylidenverbindungen*. — *o-Oxybenzylidenanilin* (*Salhydranilid* [2]) scheidet sich aus Alkohol beim Abkühlen in gelben, bei 50,5° schmelzenden Krystallen ab. Wenn man eine Lösung dieses Körpers (12 g) in 10 Thln. Alkohol mit zweiprocentigem Natriumamalgam (200 g) unter schliefslichem Erwärmen reducirt, so entsteht *o-Oxybenzylanilin*, $HO-C_6H_4-CH_2-NHC_6H_5$, welches aus Alkohol in weifsen, bei 106° schmelzenden Blättchen und Nadeln krystallisirt. Die Base löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das *Sulfat* und das *Nitrat* sind leicht in Wasser löslich, ebenso wie das *Chlorhydrat*, welches weifse, bei 131° schmelzende Nadeln vorstellt. Das *Chloroplatinat*, $(HO-C_6H_4CH_2NHC_6H_5 . HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser in rothgelben, unter Zersetzung bei 184° schmelzenden Nadeln. Das *Nitrosoamin* resultirte als nicht unzersetzt flüchtiges und nicht erstarrendes Oel. Ein *Tetranitro-o-oxybenzylanilin*, $HO-C_{12}H_5(NO_2)_4CH_2NH$, entsteht, wenn man o-Oxybenzylanilin (3 g) allmählich in ein Gemisch von 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Salpetersäure einträgt. Der Nitrokörper krystallisirt aus Benzol in gelben, bei 66° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Er ist nicht in Wasser, dagegen in Alkohol, Eisessig und Ligroïn löslich. — *o-Oxybenzyliden-p-toluidin* (*Toluylsalicylamid* [3]) liefert durch Reduction in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam das aus Alkohol in weifsen, bei 116° schmelzenden Blättchen und Nadeln krystallisirende *o-Oxybenzyl-p-toluidin*, $HO-C_6H_4CH_2NHC_6H_4CH_3$, welches nicht in Wasser, dagegen in Alkohol und Aether löslich ist. Das *Sulfat*, *Nitrat* und *Chlorhydrat* werden von Wasser leicht aufgenommen. Letzteres bildet

---

[1]) Ann. Chem. **241**, 343. — [2]) Schischkoff, JB. f. 1857, 318; Schiff, JB. f. 1869, 605. — [3]) Jaillard, JB. f. 1865, 428.

weiſse, bei 147° schmelzende Nadeln, während das *Chloroplat*
$(HOC_6H_4CH_2NHC_6H_4CH_3.HCl)_2.PtCl_4$, aus Wasser in rot
ben Nadeln krystallisirt. Der *Nitrokörper* erstarrt nicht un
nicht unzersetzt destillirbar. Das aus der Base mit Hülfe
Jodmethyl in heiſser, alkalischer, alkoholischer Lösung erz
o-Methyloxybenzyl-p-toluidin, $(OCH_3)C_6H_4CH_2NHC_6H_4-CH_3$
schien aus verdünntem Alkohol in weiſsen, bei 110° schme
den, in Alkohol, Aether und Benzol löslichen Nadeln und Blätt
Sein *Chlorhydrat* stellte weiſse Nadeln vor. Bei der Nitri
des o-Oxybenzyl-p-toluidins mit Schwefelsäure und Salpeter
entsteht *Tetranitro-o-oxybenzyl-p-toluidin*, $C_{12}H_5(NO_2)_4(OH)NH$
welches aus Benzol in gelben, bei 168° schmelzenden, in Alk
Benzol und Eisessig löslichen Nadeln krystallisirt. In der
zerfällt es unter Explosion. — *Hydrosalicylamid* [1]) lieferte d
Reduction mit Natrium und absolutem Alkohol in der Wä
Eingieſsen der dunklen Flüssigkeit in Wasser, Ansäuern mit
säure, Eindampfen, Fällen des Filtrats mit Soda und Um
stallisiren des Niederschlages aus Alkohol *o-Dioxybenzyl*
$C_6H_4(OH)CH_2NHCH_2C_6H_4(OH)$, in weiſsen, bei 170° sch
zenden, in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroïn löslichen Na
Sein *Sulfat*, *Nitrat* und *Chlorhydrat* sind in Wasser leicht lö
Das letztere stellt weiſse, bei 144° schmelzende Blättchen
Das in Wasser ziemlich leicht lösliche *Chloroplatinat*, $[(OHC_6H_4C$
$NH.HCl].PtCl_4$, krystallisirt in rothgelben, sternförmig gru
ten Nadeln. Das *Nitrosoderivat* erstarrte nicht und lieſs
nicht unzersetzt destilliren. — Wenn man *Salicylaldehyd*
β-Naphtylamin (je 1 Thl.) mit einander in alkoholischer Lö
eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und das Pro
aus viel Alkohol umkrystallisirt, so resultirt *o-Oxybenzyl*
β-naphtylamin, $HOC_6H_4-CH=N-C_{10}H_7$, in rothgelben, bei
schmelzenden Nadeln und Prismen. Der Körper ist in viel A
hol, in Benzol, Ligroïn und Chloroform, schwerer in Aether
nicht in Wasser löslich. Säuren spalten ihn in die Compo
ten. Bei der Reduction der Verbindung mit Natriumamal

[1]) Ettling, Ann. Chem. Pharm. **35**, 261 (*Salicylimid*).

und absolutem Alkohol entsteht *o-Oxybenzyl-β-naphtylamin*, $HOC_6H_4CH_2NHC_{10}H_7$, welches aus Alkohol in schönen, bei 147° schmelzenden Blättchen und Nadeln krystallisirt. Diese werden von Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol, nicht aber von Wasser aufgenommen. Das *Chlorhydrat* erscheint aus Wasser in weifsen, bei 188° schmelzenden Nadeln. Das *Sulfat* ist schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich. Dasselbe wurde, ebenso wie das *Chloroplatinat*, nicht krystallisirt erhalten. *o-Oxybenzyl-β-naphtylnitrosoamin*, $HOC_6H_4CH_2N(NO)C_{10}H_7$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen, bei 165° unter Zersetzung schmelzenden, an der Luft rasch veränderlichen Blättchen. In heifser, alkalischer, alkoholischer Lösung giebt o-Oxybenzyl-β-naphtylamin mit Jodmethyl das *o-Methyloxybenzyl-β-naphtylamin*, $CH_3O-C_6H_4CH_2NHC_{10}H_7$, welches bei etwa 220 bis 225° unter partieller Zersetzung siedet, aus Ligroïn in Nadeln vom Schmelzpunkt 92° krystallisirt und sich leicht in Alkohol oder Aether, nicht in Wasser löst. — *p-Oxybenzylidenanilin*, $C_{13}H_{11}NO$ [1]), liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam und absolutem Alkohol das *p-Oxybenzylanilin*, $HOC_6H_4CH_2NHC_6H_5$, welches aus Alkohol in weifsen, bei 208° schmelzenden Nadeln erscheint und auch in Aether, nicht aber in Wasser löslich ist. Sein *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$, stellt rothgelbe Nadeln vor. — *p-Oxybenzyliden-p-toluidin* (Schmelzpunkt 213 [2]) ergiebt bei der Reduction mit Natriumamalgam und absolutem Alkohol das aus Alkohol in weifsen, bei 186° schmelzenden Nadeln krystallisirende *p-Oxybenzyl-p-toluidin*, $HO-C_6H_4-CH_2-NH-C_6H_4CH_3$, welches auch in Aether, nicht aber in Wasser löslich ist. Das *Chlorhydrat* löst sich leicht in Wasser. Das *Chloroplatinat*, $(C_{14}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$, krystallisirt in rothen, nierenförmig gruppirten Nadeln. — *p-Oxybenzaldehyd* erzeugt mit *β-Naphtylamin* in heifser, alkoholischer Lösung das in schönen, gelben, bei 220° schmelzenden Nadeln krystallisirende *p-Oxybenzyliden-β-naphtylamin*, $HO-C_6H_4CH{=}N-C_{10}H_7$, welches in Alkohol, Benzol und

---

[1]) Herzfeld, JB. f. 1877, 617 (Schmelzp. 190 bis 191°). — [2]) Ebendaselbst.

Ligroïn, nicht aber in Wasser löslich ist. Säuren spalten
Körper wieder in seine Componenten. Bei der Reduction d
ben mit Natriumamalgam und absolutem Alkohol en
p-Oxybenzyl-β-naphtylamin, $HO-C_6H_4-CH_2-NHC_{10}H_7$, w
aus Alkohol in weißen, bei 117° schmelzenden, auch in A
löslichen Nadeln krystallisirt. Auch das *Chlorhydrat* ergieb
in Nadeln, während das *Chloroplatinat* nicht gut krystallisi
halten wurde. Das *Sulfat* löst sich kaum in Wasser, dageg
Alkohol. *p-Oxybenzyl-β-naphtylnitrosoamin*, $HO-C_6H_4$
$(NO)C_{10}H_7$, erscheint aus Alkohol in weißen, zu Sternen
Tafeln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 142°, welche
in Aether, nicht aber in Wasser löslich sind und sich a
Luft leicht verändern.

C. L. Jackson und J. F. Wing [1]) haben das *Benzyldim*
amin, $C_7H_7(CH_3)_2N$ [2]), näher untersucht. Zur Darstellun
Base wurde Dimethylamin [3]) in alkoholischer Lösung mit B
chlorid einige Stunden stehen gelassen, der Destillationsrück
mit Wasser und Salzsäure behandelt, die Lösung mit Aether
geschüttelt, darauf alkalisch gemacht, die Base mit letzteren
genommen und dessen Verdunstungsrückstand destillirt. B
dimethylamin bildet eine farblose, eigenthümlich riechende
etwa 183 bis 184° (Quecksilber ganz im Dampf) unter 765
Druck siedende Flüssigkeit. Es ist unlöslich in Wasser,
löslich in Alkohol und Aether. Ein *Nitrosoderivat* ließs sich
darstellen. Das *Chlorhydrat* und das *Nitrat* bilden zerfließ
Krystalle. Das *Chloroplatinat*, $[C_7H_7(CH_3)_2N]_2 . 2HCl$.
resultirt aus heißem Wasser in dicken, orangefarbigen Pri
langen, gelben Nadeln oder Spießen, welche in Wasser
Alkohol schwer löslich sind. Das *ferrocyanwasserstoffsaure*
$[C_7H_7(CH_3)_2N]_2 . H_4FeCN$, fällt in schwer löslichen, weißen,
mutterglänzenden Blättchen nieder. Das *Chlorzinkdopp*
$[C_7H_7(CH_3)_2N . HCl]_2 . ZnCl_2$, scheidet sich aus Wasser in
bischen Krystallen ab. — Die obige alkalische Flüssigkeit

[1]) Proceed. of the American Academy of Arts and Sciences 188
Am. Chem. J. 9, 78. — [2]) JB. f. 1882, 1084 (*Dimethylbenzylami*
[3]) Dargestellt nach Baeyer und Caro, JB. f. 1874, 731 (1).

welcher das Benzyldimethylamin durch Aether extrahirt worden war, schied nach dem Eindampfen *Dibenzyldimethylammoniumchlorid*, $(C_7H_7)_2(CH_3)_2NCl$, als gelbes, in der Kälte erstarrendes Oel ab. Dieses Salz bildet weiſse, rhombische, leicht in Wasser und Chloroform, schwerer in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig lösliche Krystalle. Beim Erhitzen liefert es Benzylchlorid und eine *Base*, welche anscheinend bei höherer Temperatur siedet als Benzyldimethylamin. Die wässerige Lösung des Ammoniumsalzes giebt beim Kochen mit Silberoxyd eine stark alkalisch reagirende Lösung der freien *Ammoniumbase.* Das *Chloroplatinat*, $[(C_7H_7)_2(CH_3)_2N]_2 . PtCl_6$, erscheint aus heiſsem Wasser in groſsen, gelben Tafeln oder in federartigen Gebilden.

F. Walder [1]) machte weitere [2]) Mittheilungen über *Benzylderivate* des *Hydroxylamins.* Durch Einwirkung anderer Jodalkyle auf *Dibenzylhydroxylamin* lieſs sich keine der mit Hülfe von Jodmethyl und Natriumäthylat erhaltenen Basen, $N_2(C_6H_5CH_2)_4O$, analoge Verbindung gewinnen. Beim Erhitzen dieser letzteren Base mit sehr verdünnter Salzsäure auf 220° wurde viel Benzaldehyd neben Harzen und wenig Benzylamin gebildet. — Als Er Natrium (1,6 g) in absolutem Alkohol (16 g) löste, fein gepulvertes Dibenzylhydroxylamin (15 g) und gleich darauf *Jodäthyl* (16,5 g) hinzufügte, mehrere Stunden kochte, den Alkohol verjagte und den Rückstand so wie bei der Darstellung [2]) der obigen Base weiter verarbeitete, resultirte eine stark aromatisch riechende, gelbbraune, zähe Flüssigkeit. Diese wurde mit Salzsäure ausgekocht, das Filtrat mit Kalilauge gefällt, der Niederschlag mit Aether ausgezogen und diese Lösung verdunsten lassen. Aus dem Rückstande schieden sich im Exsiccator würfelähnliche Kryställchen ab, während die Hauptmenge flüssig blieb und durch fractionirte Destillation das bei etwa 300° siedende, leicht in Alkohol, Aether und Säuren lösliche, flüssige *Dibenzyläthylamin*, $N(C_7H_7)_2(C_2H_5)$, lieferte. Das *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{19}N . HCl)_2 . PtCl_4$, dieser Base krystallisirt aus heiſsem, salzsäurehaltigem Alkohol in feinen, sehr schwer in Wasser und Alkohol löslichen Blätt-

---

[1]) Ber. 1887, 1751. — [2]) JB. f. 1886, 861, 863 f.

chen. Die oben erwähnten würfelähnlichen Krystalle
eine der Formel $C_{13}H_{21}N$ entsprechende Zusammensetzun
waren leicht in Alkohol und Aether löslich und lieferten
Umkrystallisiren aus Ligroïn feine, bei 83 bis 84° unz
schmelzende Krystalle, die aber bei raschem Erhitzen übe
Temperatur hinaus verpufften. Das *Chloroplatinat*, (C
. HCl)$_2$. $PtCl_4$, dieser *Base* scheidet sich aus Alkohol in gl
den Kryställchen aus. — Durch Behandlung von *Dibenzylhy*
amin mit (*Normal-*) *Propyljodid* (1½ Mol.) und Natriumpr
Versetzen mit Wasser, Lösen des ausfallenden Oels in
und fractionirte Destillation desselben resultirte Normal
äther (Siedepunkt 86°). Der Rückstand gab durch Aus
mit Salzsäure und Fällen mit Kalilauge Monobenzyla
Ferner war noch *Benzoësäure-Benzyläther* [1]) entstanden. —
analog verlief die Reaction bei Anwendung von *Cetyljodi*
Natriumäthylat, indem sich *Aethylcetyläther*, salzsaures Monob
amin und etwas Benzoësäure-Benzyläther bildeten. Der
Aether krystallisirt aus Aether in feinen, weißen Nädelche
Schmelzpunkt 20,5°. — Derselbe hat einige weitere [2]) *Sa*
Dibenzylhydroxylamins beschrieben. Das *Quecksilberchlorid*
salz, $N(C_7H_7)_2(OH).HCl.HgCl_2$, bildete weiße, in Wass
nicht, in warmem Alkohol leicht lösliche Blätter, das
$N(C_7H_7)_2(OH).C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, gelbe, nicht in Wasser, le
Alkohol und Aether lösliche Blättchen vom Schmelzpunk
(corr.).

R. Leuckart und E. Bach [3]) berichteten über *Born*
$C_{10}H_{19}N$. Als *Campher* (2 Thle., nicht mehr als 4 g) mehrere S
lang mit 3 bis 4 Thln. ameisensauren Ammoniums in geschlo
Rohre auf 220 bis 240° erhitzt wurde, entstanden Kohle
und Kohlenoxyd neben einer zähen Masse, die nach dem W
mit Wasser rasch erstarrte. Durch Destillation mit Wasse
oder durch directe fractionirte Destillation resultirte ei
290 bis 300° unzersetzt siedende, aus heißem Wasser in
zenden Blättchen vom Schmelzpunkt 60 bis 61° krystallis

[1]) JB. f. 1886, 861. — [2]) Daselbst, S. 860, 862. — [3]) Ber. 1887,

Verbindung, $C_{11}H_{19}NO$, welche leicht in Alkohol und Aether löslich war. Beim Kochen mit Salzsäure geht dieselbe langsam in Lösung und liefert das Chlorhydrat einer Base $C_{10}H_{19}N$. Letztere wurde durch Alkali abgeschieden, mit Aether aufgenommen und dessen Verdunstungsrückstand nach dem Trocknen rectificirt. Die so resultirende Base vom Siedepunkt 199 bis 200° und Schmelzpunkt 158 bis 160° gleicht in ihren physikalischen Eigenschaften sehr dem Campher. Sie ist fast nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w. löslich. Sie bildet leicht lösliche Salze und zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. Die Verbindung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links; $\alpha_{[D]}$ wurde in 12,5 procentiger alkoholischer Lösung gleich — 18° 35′ 41″ gefunden. Diese Base, welche einsäurig ist, wurde *Bornylamin* genannt. Das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{19}N.HCl$, fällt beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base in kleinen, weißen, bei etwa 280° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln aus. Beim längeren Kochen in wässeriger Lösung zersetzt sich das Salz allmählich, wahrscheinlich unter Bildung von *Camphen*, $C_{10}H_{16}$. Das Chlorhydrat löst sich sehr leicht in Alkohol und Wasser. Das in heißem Wasser oder Alkohol leicht lösliche *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$, bildet goldgelbe Blättchen. Das *Quecksilberchloriddoppelsalz*, $(C_{10}H_{19}N.HCl)_2.HgCl_2$, läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisiren. Das *saure Sulfat*, $C_{10}H_{19}N.H_2SO_4$, krystallisirt in rhombischen, leicht löslichen Tafeln. Es zersetzt sich in kochender, wässeriger Lösung. — Das obige erste Product der Einwirkung von ameisensaurem Ammonium auf Campher ist *Formylbornylamin*, $C_{10}H_{17}NH{-}HCO$, welches sich auch beim Zusammenbringen der Base mit wasserfreier Ameisensäure oder bei kurzem Erhitzen des Chlorhydrats mit ameisensaurem Natrium bildet. Es krystallisirt aus heißem Wasser in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 61°. *Acetylbornylamin*, $C_{10}H_{17}NHCOCH_3$, entsteht beim Zusammenbringen der Base (2 Mol.) mit Acetylchlorid (1 Mol.) in ätherischer Lösung. Es fällt salzsaures Bornylamin aus und das Acetylderivat wird durch Verdunsten des Filtrats erhalten. Letzteres erscheint aus

verdünntem Alkohol in farblosen, bei 141° schmelzende Ligroïn fast unlöslichen Blättchen. Das analog zu gewin *Benzoylbornylamin*, $C_{10}H_{17}NH-COC_6H_5$, krystallisirt aus A in farblosen, bei 131° schmelzenden, in verdünntem A schwer, in Wasser und kaltem Ligroïn nicht löslichen Blät Nach dem Kochen des salzsauren Bornylamins mit isocyans Kalium in wässeriger Lösung fällt beim Erkalten *Borny stoff*, $NH_2-CO-NHC_{10}H_{17}$, in farblosen Nadeln aus. Der K schmilzt bei 164° und löst sich leicht in heifsem Wasser in Alkohol. Das Bornylamin verbindet sich in ätherischer L sehr energisch mit Isocyansäureäthern. Mit Isocyansäure-M äther liefert es in dieser Weise *Bornylmethylharnstoff*, C $-CO-NHC_{10}H_{17}$, vom Schmelzpunkt 200°, welcher leicht i dendem Wasser und verdünntem Alkohol, sowie in Aethe liche Blättchen bildet. Der analog erhaltene *Bornylpheny stoff*, $C_6H_5NH-CO-NHC_{10}H_{17}$, stellt silberglänzende Blä bis Nadeln vor, welche sich nicht in Wasser, leicht in he schwer in kaltem Alkohol und in Aether lösen. Er sc unter Zersetzung bei 248°. *Bornylphenylthioharnstoff*, C_6 $-CS-NHC_{10}H_{17}$, bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 17 von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie der vorige Körp Das Bornylamin giebt als primäre Base die Carbylaminre in sehr schöner Weise. Es läfst sich wieder in echte Can derivate überführen. Es giebt keine einzige der für aroma Amidoverbindungen charakteristischen Farbenreactionen. Base ist isomer mit dem Camphylamin [1]. — Bei der Red des *Campheroxims*, $C_8H_{14}=[-CH_2-C(=NOH)-]$, in saurer L mit Zinn oder Zink erhielt Leuckart Campheroximan neben sehr wenig *Camphylamin*. Bei der Reduction des Can oxims mit Natrium und Alkohol wurde Bornylamin in ge Menge erhalten. Hiernach kommt dem *Bornylamin* die stitution $C_8H_{14}=[-CH_2-CH(NH_2)-]$ zu. Das *Camph* ist nach Leuckart wahrscheinlich stellungsisomer mit B amin, entsprechend der Formel $C_8H_{14}=[-CH(NH_2)-CH_2$

---

[1]) JB. f. 1885, 911; f. 1886, 865.

Bei der Reaction von *Campher* mit ameisensaurem Ammonium (siehe S. 932) u. s. w. resultiren, aufser Bornylamin, geringe Mengen sehr hoch siedender, eigenthümlich riechender *Basen* (*Di-*, *Tribornylamin*?). — Ein von Ihm aus Carvol erhaltenes *Carvylamin* hält Leuckart für identisch mit dem von Goldschmidt[1]) durch Reduction von *Carvoxim* erhaltenen Carvylamin, $C_{10}H_{17}N$. Jene Base bildet eine oberhalb 200° unzersetzt siedende, stark basisch reagirende, begierig Kohlensäure aus der Luft anziehende und eigenthümlich riechende Flüssigkeit.

P. T. Cleve[2]) studirte die Einwirkung von Chlorgas auf *Acet-α-naphtalid* in Eisessiglösung. Nach Einleiten von 1 Mol. Chlor fällte Wasser vorwiegend *Dichloracet-α-naphtalid*, $C_{10}H_5Cl_2$ $NHCOCH_3$, aus. Dieses bildet nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig und siedendem Alkohol lange, dünne, weifse, bei 214° schmelzende Nadeln, die sich ziemlich leicht in kochendem Eisessig, Weingeist und Chloroform, sehr schwer in den kalten Flüssigkeiten lösen und sublimirbar sind. — Durch mehrstündiges Kochen der Acetylverbindung mit sehr concentrirter Kalilauge resultirte *Dichlornaphtylamin*, $C_{10}H_5Cl_2NH_2$, welches aus Alkohol in Warzen erscheint, unangenehm fäcalartig riecht, sehr leicht in Alkohol löslich ist, mit Wasserdampf übergeht und bei 82° schmilzt. Es liefert mit Säuren keine Salze. Beim Kochen der Verbindung mit Salpetersäure ging eine kleine Menge stark nach Chlorpikrin riechender, gelber, chinonähnlicher Nadeln über, vom Chlorgehalte des Dichlornaphtochinons. Die rückständige Flüssigkeit enthielt Phtalsäure. Letztere Thatsache beweist, dafs dieses Dichlornaphtylamin die Amidogruppe und die beiden Chloratome in einem und demselben Kerne enthält. — Als das fein gepulverte Dichlornaphtylamin in concentrirter Schwefelsäure gelöst, etwas Wasser zugesetzt, die Lösung unter Abkühlen mit salpetriger Säure gesättigt, sodann mit überschüssigem, absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt und die klare Lösung mit Wasser versetzt wurde, krystallisirte *Dichlornaphtalin*, $C_{10}H_6Cl_2$,

---

[1]) JB. f. 1886, 1092. — [2]) Ber. 1887, 448.

in weifsen Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren aus
hol bei 61° schmolzen. Das Dichlornaphtalin gab bei der
dation mit Salpetersäure unter Druck Phtalsäure neben
honigähnlichen Masse. — Bei der Reduction des Dichlorna
amins mit Zinn und Salzsäure in der Wärme entsteh
Monochlornaphtylamin, $C_{10}H_6ClNH_2$, dessen *Zinnchlorürdopp*
$C_{10}H_6ClNH_2.HCl.SnCl_2$, in dünnen, glänzenden Blättchen
stallisirt. Bei der Behandlung dieses Salzes mit Wasser re
eine Emulsion, welche bald Nadeln von Monochlornaphty
absetzt. Dieses selbst bildet dünne, weifse, bei 56° schmelzen
siedendem Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht lösliche
Wasserdampf leicht flüchtige Nadeln von sehr unangenehmem,
lem Geruch. Die *Salze* dieser Base krystallisiren, werden
von Wasser leicht und vollständig zersetzt. Das *Chlorh*
$C_{10}H_6ClNH_2.HCl.H_2O$, stellt seideglänzende, weifse, das
Sulfat, $C_{10}H_6ClNH_2.H_2SO_4.H_2O$, feine, weifse Nadeln vor. C
hält dieses Monochlornaphtylamin für eines der Derivate (N
$:Cl_{[\beta_1]}$) oder $(NH_{2[\alpha_1]}:Cl_{[\beta_2]})$.

Derselbe[1]) erhielt durch Einleiten von Chlor (1 Mo
eine Lösung von *Acet-β-naphtalid* in verdünnter Essig
und Zusatz von Wasser *Acetmonochlor-β-naphtylamin*,
(Cl, $NHCOCH_3$), als krystallinische Fällung. Die Verbindu
scheint aus Alkohol in feinen, farblosen, bei 147° schmelz
Nadeln. Sie löst sich schwer in kochendem Wasser,
leicht in Alkohol. — Durch Erhitzen der Acetverbindun
Alkohol und concentrirter Salzsäure, bis Alles in Lösun
gangen ist, und Erkaltenlassen resultirt *salzsaures α-Mono*
β-naphtylamin, $C_{10}H_6(Cl, NH_2).HCl.H_2O$, in glänzenden, far
Nadeln, die ziemlich leicht in heifsem, salzsäurehaltigem W
schwer in kaltem löslich sind und von reinem, kochendem W
zersetzt werden. Das freie *α-Monochlor-β-naphtylamin*,
(Cl, NH_2), erscheint aus verdünntem Alkohol in feinen, farb
bei 59° schmelzenden Nadeln. Die Base hat nicht den
genehmen Geruch der Chlor-α-naphtylamine. — Durch An

1) Ber. 1887, 1989.

derselben mit Schwefelsäure, Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid, bis die breiige Masse ganz verflüssigt war, allmähliches Eingiefsen in absoluten Alkohol, Erhitzen auf dem Wasserbade, Zusatz von Wasser und Destillation des ausfallenden schwarzen Oeles mit Wasserdampf resultirte das *α-Monochlornaphtalin* (aus Monochlor-β-naphtylamin), $C_{10}H_7Cl$, als gelbliches, nicht erstarrendes Oel. — Beim Kochen des Chlor-β-naphtylamins mit Salpetersäure ergab sich wenig Phtalsäure neben einem rothbraunen Harz. — Als das salzsaure Chlor-β-naphtylamin (10 g) in kochender Salzsäure gelöst, mit Kupferchlorür (5 g) in Lösung versetzt und in die siedende Flüssigkeit eine Lösung von salpetrigsaurem Kalium (4 g) in Wasser (20 g) eingetröpfelt wurde, resultirte ein schwarzes Oel, welches bei der Behandlung mit Wasserdampf das *Dichlornaphtalin*, $C_{10}H_6Cl_2$ (aus Monochlor-β-naphtylamin), als gelbliches, allmählich fest werdendes Oel lieferte. Aus Alkohol krystallisirte dieses in bei 34 bis 35° schmelzenden Tafeln. Nach H. Bäckström ist ihr Krystallsystem das monosymmetrische und ist $a:b:c = 1,5196:1:\beta$, $\beta = 76^\circ 46'$. Die Combinationen waren $0P(001)$ und $\infty P(110)$, die Winkel $(110):(1\bar{1}0) = 68^\circ 07'$ und $(110):(001) = 82^\circ 38'$. Die optischen Axen befinden sich in der Symmetrieebene. — Beim Erhitzen des α-Monochlor-β-naphtylamins mit Aetzkalk sublimirte *Naphtase* (*α-β-Naphtazin* [1]). — Die dargelegten Thatsachen zeigen, dafs obiges Monochlor-β-naphtylamin und vorstehendes Dichlornaphtalin α-β-Derivate sind.

E. Bamberger [2]) reducirte α- und β-*Naphtylamin*. Diese Operation gelingt nach Versuchen von Bamberger und R. Müller nur sehr unvollkommen bei allmählichem Eintragen von Natrium in die kochenden Lösungen der Basen in Aethyl- oder Amylalkohol, dagegen sehr leicht, wenn man die siedenden Lösungen in Amylalkohol in continuirlichem Strahle zu dem Natrium fliefsen läfst und dabei das Ganze auf der Siedetemperatur des Amylalkohols erhält, bis alles Metall verschwunden ist. In dieser Weise entstehen *Tetrahydronaphtylamine*, $C_{10}H_{11}NH_2$.

---

[1]) Witt, JB. f. 1886, 1122. — [2]) Ber. 1887, 2915.

Das β-Naphtylamin ändert bei diesem Vorgange durchgre
seinen chemischen Charakter, welcher in denjenigen der
der Fettreihe übergeht, während das α-Naphtylamin kein
specifischen Eigenthümlichkeiten aromatischer Basen verlie
β-Tetrahydronaphtylamin reagirt alkalisch, vertreibt Amm
aus seinen Salzen und giebt mit Kohlensäure beständige
stallisirende Salze. Durch Schwefelkohlenstoff wird es b
unter äufserst heftiger Reaction in *tetrahydronaphtylsulf*
aminsaures Tetrahydronaphtylamin verwandelt. — Dahingeg
α-Tetrahydronaphtylamin eine schwache Base, welche nicht
lisch reagirt und sich nicht mit Kohlensäure vereinigt.
salpetriger Säure giebt es eine *Diazoverbindung*, sowie ferne
Diazokörpern gefärbte *Azoverbindungen*.

C. Urban[1]) hat aus dem *m*- oder *α β-Dinitronaphtali*
Liebermann und Hammerschlag[2]) durch Reductio
Zinn und Salzsäure das *m-($\alpha\beta'$)-Naphtylendiamin*, $C_{10}H_6$(
dargestellt, dessen *Chlorhydrat*, $C_{10}H_6(NH_2.HCl)_2$, sehr leic
Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in Aether löslich ist.
Lösung des Salzes gab mit salpetrigsäurehaltigem Wasser
eine tief gelbe Färbung, mit p-Diazobenzolsulfosäure da
gehörige Chrysoïdin. Die durch Kochen der Base mit
anhydrid resultirende *Acetylverbindung* löst sich leicht in B
und krystallisirt daraus nach Zusatz von Ligroïn in farb
bei 154 bis 156° schmelzenden Prismen.

J. Annaheim[3]) hat *substituirte Naphtylendiamine* darge
indem Er vom *Dioxynaphtalin* von Ebert und Merz[4]) au
Dieses Phenol liefert nämlich beim Erhitzen mit *Anilin*, *p*-
o-Toluidin, *Xylidin* u. s. w. und deren Chlorhydraten, au
Abwesenheit wasserentziehender Mittel, schon bei relativ nie
Temperatur substituirte Naphtylendiamine. — Um *Dip*
naphtylendiamin, $C_{10}H_6(NHC_6H_5)_2$, zu erhalten, wurde ei
misch von 16 g Dioxynaphtalin, 37 g Anilin und 13 g salzs
Anilin so lange auf 145 bis 160° erhitzt, als noch Wasse

1) Ber. 1887, 973. — 2) JB. f. 1876, 412. — 3) Ber. 1887, 1371. —
f. 1876, 457.

trat, sodann das überschüssige Anilin mit Salzsäure entfernt, der Rückstand nach dem Waschen und Trocknen der Reihe nach aus siedendem Toluol, Eisessig und Alkohol umkrystallisirt. Die Base bildet weifse, silberglänzende, bei 163 bis 164° (uncorrigirt) schmelzende Blättchen, die nicht in Wasser und Ligroïn, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heifsem Eisessig, Benzol, Toluol u. s. w. löslich sind. Beim Zusammenreiben der Base mit festem Chlorzink, namentlich aber beim Erwärmen, tritt eine schöne fuchsinrothe Färbung auf, die beim Stehen an der Luft allmählich, bei Zusatz von Wasser sofort verschwindet. — Das *p-Ditolylnaphtylendiamin*, $C_{10}H_6(NHC_7H_7)_2$, welches analog der vorigen Base dargestellt, aber nach dem Waschen mit Alkohol aus siedendem Xylol oder Cumol umkrystallisirt wurde, bildete eine weifse, nicht in Wasser, fast nicht in den übrigen oben genannten Lösungsmitteln, aufser Xylol und Cumol, lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 236 bis 237° (uncorrigirt). Die Base verhält sich gegen Chlorzink wie die vorige.

R. Meldola und F. W. Streatfield[1]) haben durch Reduction des *Dinitro-α-acetnaphtalids*, welches Liebermann und Hammerschlag[2]) durch Nitrirung von α-Acetnaphtalid in heifser Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure (2 Mol.) erhalten hatten, *Aethenyltriamidonaphtalin*, $CH_3C{\equiv}[-NH-, =N-]=C_{10}H_5NH_2$, gewonnen. Zu diesem Zwecke wurde der Dinitrokörper mit wenig Alkohol versetzt und dann mit Zinn und concentrirter Salzsäure zwei Stunden lang gekocht. Als der Alkohol verjagt und sodann verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt war, fiel das in Alkohol und kaltem Wasser fast unlösliche, in heifsem Wasser sehr schwer lösliche *Sulfat*, $(C_{12}H_{11}N_3 . H_2SO_4)_2 . H_2O$, der Anhydrobase in Nädelchen aus. Das durch Ausfällen des Zinns aus der Reductionsflüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen und langsames Krystallisirenlassen gewonnene *Chlorhydrat*, $(C_{12}H_{11}N_3 . 2HCl)_2 . 3H_2O$, war in concentrirter Salzsäure schwer löslich. Es bildete dicke, sternförmig gruppirte, bräun-

---

[1]) Chem. Soc. J. 51, 691. — [2]) JB. f. 1876, 412.

liche Nadeln. Bei rascher Krystallisation ergaben sich di
und längere Nadeln, die nur 1/2 Mol. Wasser enthielten, der F
$(C_{12}H_{11}N_3 . 2HCl)_2 . H_2O$. Das Chlorhydrat löst sich lei
kaltem Wasser und oxydirt sich in neutraler Lösung la
an der Luft, namentlich in der Hitze. Dabei scheiden
weifse Flocken ab. In saurer Lösung ist das Salz bestän
Das *Zinnchlorürdoppelsalz* krystallisirt in Rosetten aus v
Nadeln, die nur in Gegenwart von überschüssigem Zinnc
beständig zu sein scheinen. Bei Abwesenheit des letzteren
steht in neutraler oder salzsaurer, wässeriger Lösung an de
obiges weifse, flockige Oxydationsproduct. Ein *Chloropl*
$(C_{12}H_{11}N_3 . 2HCl)_2 . PtCl_4$ (?), fällt als schmutzigweifser
mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag aus, w
sich leicht oxydirt, namentlich in der Wärme. Das *Chlo*
doppelsalz, $(C_{12}H_{11}N_3 . 2HCl)_2 . ZnCl_2 . H_2O$, wird aus wäss
Lösung durch starke Salzsäure in weifsen, seideglänzenden N
gefällt, die an der Luft röthlich werden. Die freie Base k
wegen ihrer grofsen Löslichkeit in Wasser und der le
Oxydirbarkeit an der Luft seither nicht isolirt werden.
eine wässerige Lösung des Chlorhydrats einige Minuten la
Eisenchlorid erhitzt wird, so fällt ein weifser, flockiger, au
kleinen Nädelchen bestehender Niederschlag aus. Dieser l
deutlich sauren Charakter, indem er sich in Alkalien lös
durch starke Säuren wieder ausgefällt wird. In Wasse
Alkohol ist diese *Verbindung* unlöslich. Ein *Acetylderiva*
Anhydrobase liefs sich seither nicht bereiten. Wenn das
in concentrirter Schwefelsäure gelöst, wenig Wasser und
Natriumnitrit hinzugefügt wird, so entsteht das *Diazosulfat*
ches beim Kochen mit absolutem Alkohol das von Jacobs
Prager[2]) sowie Lellmann und Remy[3]) beschriebene *Aet*
naphtylendiamin liefert. Die Diazosalze des Aethenyltria
naphtalins geben mit Phenolen u. s. w. leicht eine neue
von *Azofarbstoffen*, von welchen der mit *β-Naphtol* erha

---

1) JB. f. 1881, 647. — 2) JB. f. 1885, 913. — 3) JB. f. 1886, 67
daselbst Anm. 8.

$CH_3C\equiv[-NH, =N-]=C_{10}H_5-N_2-C_{10}H_6(OH)$ oder $CH_3C\equiv[-NH, =N-]=C_{10}H_5N=[-NH, -O-]=C_{10}H_6$, als dunkelviolette, flockige Masse niederfällt, wenn eine Lösung der Diazosalze mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol versetzt wird. Das violette Product, welches ein Natriumsalz zu sein scheint, wird beim Waschen mit verdünnten Säuren roth und liefert darauf beim Trocknen eine stark färbende, bronceähnliche, schwer in kochendem Alkohol, Toluol und Eisessig, leichter in siedendem Anilin, Dimethylanilin und Phenol mit schön rother Farbe lösliche Masse, welche nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Von alkoholischer Alkalilösung wird der Körper mit rother Farbe sehr leicht, von heifsen, wässerigen Alkalien leicht aufgenommen. Seine tiefblaue Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird beim Verdünnen roth. — *Aethenyltriamidonaphtalin* giebt in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat einen weifsen, gelatinösen Niederschlag einer *Silberverbindung*, die sich am Lichte dunkel färbt. Für die Anhydrobase nehmen Meldola und Streatfield die Constitution $C_6H_4=[-C-NH-C(CH_3)=N-C-CH=C(NH_2)-]$ an.

H. Schiff[1]) hat weiter[2]) über *Farbbasen* aus *Furfurol* berichtet. — Das bei der Darstellung des *β-Furfuronaphtalins*[3]) sich ergebende violettrothe Zwischenproduct läfst sich als das *Hydrat* $[-C_{10}H_7, =C_5H_4O]\equiv N(H, OH)$, des Furfuronaphtalins ansehen. — Die Furfurolbasen können, analog dem Furfuranilin[4]), auch durch Lösen von Furfurol (1 Mol.) und salzsaurem Amin (1 Mol.) in wenig Alkohol und Zusatz von freiem Amin (1 Mol.) dargestellt werden. Die Ausbeuten sind dabei oft die theoretischen. Die *salzsauren*, *essigsauren* und *schwefelsauren Salze* dieser Farbbasen sind nur allenfalls durch die Farbnüance in festem Zustande (purpur- bis blauviolett) und in alkoholischer Lösung (scharlachroth bis violett) von einander verschieden. — Es sind bis jetzt[5]) zur Darstellung von Furfurolbasen die folgenden Amine in Anwendung gebracht worden — von *primären Monoaminen*:

---

[1]) Ann. chim. farm. [4] 5, 286. — [2]) JB. f. 1880, 707; f. 1886, 872, 874. — [3]) JB. f. 1886, 872. — [4]) JB. f. 1880, 707. — [5]) Siehe auch die citirten früheren Abhandlungen Desselben.

m-Mononitroanilin, *o-* und *p-Toluidin*, *Xylidin*, *Cumidin*, *p-A*
phenol, *Anisidin*, *α-* und *β-Naphtylamin*; von secundären
aminen: *Monomethyl-*, *-äthylanilin*, *Monoäthyl-o-toluidin* un
phenylamin; von Diaminen: *Phenylendiamin*, *m-Toluylend*
Benzidin, *Harnstoff* und *Aethylharnstoff*; von Triaminen
amidophenol; von Amidosäuren und deren Derivaten: *m-A*
benzoë-, *Amidocumin-*, *Amidosalicyl-*, *Sulfanil-* und *Naphtion*
ferner *β-Amidophtal-* und *Amidobenzoësäure-Aethyläther*,
Amidobenzamid. Die *Alkylamine* und *Amidosäuren der*
reihe geben die Reaction nicht oder kaum[1]; ebenso ver
sich der *Thioharnstoff* und seine Phenylderivate, ferner *Dip*
harnstoff, *Nitrotoluidin*, *Carbazol*, *Piperidin*, *Azodiamido*
Benzylamin, *Amidocamphersäure*, *Phenylhydrazin* und die
lichen *Alkaloïde*. — Die durch Einführung eines Säureradic
die Amidogruppe des Anilins erzeugten nicht basischen Pr
(*Anilide*) geben selbst in Gegenwart von salzsaurem Anilin
Farbenreaction mit Furfurol. — Die *Furfuramidosäuren*[2],
beim Zusammenbringen von Furfurol (1 Mol.) mit einem a
tischen Monoamin (1 Mol.) und einer *aromatischen Amid*
(1 Mol.) in neutraler oder schwach saurer, wässeriger L
entstehen, sind intensiv scharlachroth gefärbt. Mittelst
Reaction lassen sich solche Amidosäuren nachweisen,
letztere nicht mit Basen, aufser aromatischen Aminen, verb
sind, oder als Aether vorliegen, oder ein Wasserstoffatom
Amidogruppe durch ein Säureradical vertreten ist. Auch m
Salze von Amidosäuren, von welchen weder die Säure no
Base für sich die Farbenreaction giebt, liefern Furfurolfarb
Wenn Furfurol der heifsen Lösung von Anilinsalzen der A
säuren zugesetzt wird, so erfolgt eine Reaction, anscheinend
Austritt von Wasser. — Die Furfurolreaction kann dazu d
um *Amidogruppen* in *Benzolabkömmlingen* aufzufinden, sow
aromatische von *ähnlichen Verbindungen* mit offener Ket
unterscheiden. Nach der schon früher[3] ausgesprochenen

[1]) Vgl. auch JB. f. 1880, 710. — [2]) JB. f. 1886, 873. — [3]) D
S. 874.

fassung der Furfurolbasen als Derivate des Furandiamidodiphenylmethans ergiebt sich für das *salzsaure Furfuranilin* [1]) die Formel $CH\equiv[-C_6H_4(NH_2)(H)(OH), -C_6H_4(NH_2)(H)(Cl), -C_4H_3O]$. Das Furandiphenylamin selbst liefs sich seither nicht darstellen. — Auch andere *Phenole* und deren *Aether* liefern ähnlich gefärbte *Verbindungen* mit *Furfurol*, wie es die von Baeyer [2]) beschriebenen sind. — In Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure giebt Furfurol auch mit den *Alkoholen der Fettreihe* und allen *Zuckerarten* intensive Farbenreactionen. — Der aus *Furalkohol* (*Furfuralkohol*) in wässeriger Lösung mit Anilin erhaltene Niederschlag [3]) ist anscheinend *Amidophenylfuromethan*, $CH_2(C_6H_4NH_2)C_4H_3O$. Der Furalkohol ist das Hydroxylderivat des *Furomethans*, $CH_3-C_4H_3O$. — Das *Furfurol* entsteht bei der trockenen Destillation aller *Kohlehydrate* und ihrer nächsten Derivate, aber nur in Spuren bei derjenigen des *Guajakharzes* und nicht bei derjenigen der *Cholalsäure*, der *Mekonsäure*, von *Fetten* und *Fettsäuren*. Dagegen bildet sich dasselbe, entgegen Schwanert's [4]) Angaben, aus *pyroschleimsaurem* und *ameisensaurem Calcium*, sowie in kleiner Menge aus *Pyroschleimsäure* und *Schleimsäure*, nicht aber aus *Pyroschleimsäureanilid* und aus *salzsaurem Furfuranilin*.

Derselbe [5]) hat Seine [6]) Untersuchungen über *Farbstoffbasen* aus *Furfurol* in extenso veröffentlicht. Nachzutragen ist Folgendes. *Salzsaures Monomethylanilin* und *m-Toluylendiamin* oder *salzsaures m-Toluylendiamin* und *Monomethylanilin* geben mit *Furfurol* eine dem festen Fuchsin ähnliche *Verbindung*, welche von Wasser leicht zersetzt und von Weingeist mit rothvioletter Farbe aufgenommen wird. — *Salzsaures Benzidin* liefert mit *m-Toluylendiamin* und Furfurol (2 Mol.) eine fast schwarze, metallglänzende, in Weingeist mit violettblauer Farbe lösliche *Verbindung*. Es scheinen sich im Allgemeinen um so stärker gefärbte Furfurolbasen zu bilden, je kohlenstoffreicher die angewandten Amine sind und je mehr Amidogruppen in dem Pro-

---

[1]) JB. f. 1880, 707. — [2]) JB. f. 1872, 389 ff. — [3]) JB. f. 1886, 874. — [4]) JB. f. 1860, 269. — [5]) Ann. Chem. 239, 349. — [6]) JB. f. 1880, 707; f. 1886, 872, 874; dieser JB., vorstehende Abhandlung.

ducte angehäuft werden. — *Salzsaures Triamidophenol*, (HO
$(NH_2.HCl)_3$, färbt sich in alkoholischer Lösung mit *Fu*
orangegelb. · Diese Flüssigkeit giebt bei Zusatz von *Anilin*
Methylanilin cantharidenglänzende, krystallinische *Verbind*
Die andererseits mit *Benzidin* und *m-Toluylendiamin* resul
den, kupferglänzenden, mit dunkelvioletter Farbe löslichen
bindungen zersetzen sich in alkoholischer Lösung leicht u
wässeriger sofort. — *Anilinfurfurobenzamat* [1]) ist eine fuchsin
krystallinische, in Weingeist sehr leicht lösliche Masse, v
sich aber daraus nicht unzersetzt umkrystallisiren läfs
Naphtionsäure löst sich in Gegenwart von Anilin leicht in
mem Wasser. Wird die stark blauviolett fluorescirende Fl
keit mit 1 Mol. Furfurol versetzt, so resultirt *Anilinfurfurona*
nat, $C_5H_4O_2.[C_6H_5NH_2, C_{10}H_6(NH_2, SO_3H)]$, eine fu
artige Substanz. Die *Furfuronaphtionate* fluoresciren nicht.
alkoholischen Lösungen sind stark violettroth gefärbt, na
lich bei den mit Hülfe von Amidobenzamid, *β*-Naphtylamin
Xylidin erhaltenen Substanzen. Alle diese Körper sind in sc
saurer Lösung beständig, werden aber durch caustische Al
rasch zersetzt. Sie sind nicht lichtbeständig. — Auch *sul*
saures Anilin reagirt leicht mit Furfurol. Das resulti
Anilinfurfurosulfanilat, $C_5H_4O_2.[C_6H_7N, C_6H_6NSO_3H]$,
violette, in Alkohol mit fuchsinrother Farbe lösliche Schuppe
Ebenso wie mit Furfurol [2]) verbindet sich das *pikramin*
Ammonium mit weiteren Aldehyden. Mit *Zimmtaldehyd* ent
eine bei 294 bis 295° unter theilweiser Zersetzung schmel
Verbindung $C_6H_2(OH)(NO_2)_2N{=}C_9H_8$, mit *Salicylaldehyd* ei
zinnoberrothes *Product*. Auch *Glycosalicylaldehyd* (*Helicin*)
die Reaction.

Derselbe [3]) berichtete ferner über von F. Targioni
gestellte *Basenderivate* des *Zimmtaldehyds*. *Cinnamolan*
liefert in ätherischer Lösung mit Brom das *Dibromcinnamol*
$C_6H_5N{=}CH{-}CHBr{-}CHBr{-}C_6H_5$, welches sich als gelbes P

[1]) JB. f. 1886, 873. — [2]) Vgl. JB. f. 1886, 873; dieser JB.,
Abhandlung — [3]) Ann. Chem. 239, 383. — [4]) Schiff, JB. f. 1864
Döbner und v. Miller, JB. f. 1883, 1326 (Zimmtanilid).

abscheidet und aus Alkohol in feinen, unter Zersetzung bei etwa 175° schmelzenden Nadeln krystallisirt. — *Cinnamolmethylanilin* ergab sich aus Zimmtaldehyd (1 Mol.) und Methylanilin (2 Mol.) als dickes Oel. — *Cinnamolpseudocumidin* erscheint aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 105 bis 106°, sein *Dibromderivat* in gelben, bei etwa 220° unter Zersetzung schmelzenden Nädelchen. — *Cinnamol-α-naphtylamin*, $C_{10}H_7-N=C_9H_8$, krystallisirt aus Alkohol in bei 65° schmelzenden Blättern und Nadeln. Sein *Dibromderivat* schmilzt unter Zersetzung bei 154°. — *Cinnamol-β-naphtylamin* stellt bei 95° schmelzende Nadeln vor. Das *Dibromderivat*, $C_{10}H_7-N=C_9H_8Br_2$, schmilzt unter Zersetzung bei 191°. — *Dicinnamoltoluylendiamin*, $C_7H_6(N=C_9H_8)_2$, erscheint aus Alkohol in Krystallen vom Schmelzpunkt 161 bis 162°, *Dicinnamolbenzidin*, $(-C_6H_4-N=C_9H_8)_2$, aus Benzol in bei 260 bis 261° schmelzenden Blättern. Das *Chlorhydrat* (+ 2 HCl) der letzteren Base krystallisirt aus Alkohol in kleinen, rothen Prismen, die unter Zersetzung bei etwa 260° schmelzen. — Versuche, um aus den hier besprochenen Zimmtaldehydderivaten mit Hülfe von 1 Mol. *Anilin* oder salzsaurem Anilin *Farbstoffe* zu erzeugen, blieben erfolglos.

Ph. Brunner und O. N. Witt[1]) haben Derivate des *Benzidins* dargestellt. — Das Dinitrobenzidin von Strakosch[2]) ist *o-Dinitrobenzidin*. Dasselbe ist ziemlich leicht in Phenol löslich und hat schwach basischen Charakter. Aus der bräunlichen Lösung in concentrirter Schwefelsäure fällt Wasser ein *Sulfat* in graubraunen Flocken. Salpetrigsaures Natrium erzeugt eine *Diazoverbindung*, welche mit Naphtionsäure einen violetten *Tetraazofarbstoff* giebt, der nicht gebeizte Pflanzenfasern wie Alizarinviolett färbt. — Während Strakosch (l. c.) angab, dafs bei der Reduction des Dinitrobenzidins mit Zinn und Salzsäure Benzidin entstehe, erhielten Dieselben bei der Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Hitze ein *Tetraamidodiphenyl*, $C_{12}H_6(NH_2)_4$, dessen wenig beständiges *Chlorhydrat*, $C_{12}H_6(NH_2 . HCl)_4 . 2H_2O$, in weifsen, sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Salz-

[1]) Ber. 1887, 1023. — [2]) JB. f. 1872, 653.

säure löslichen Nadeln krystallisirt. Das aus einer Lösun
Chlorhydrats durch verdünnte Schwefelsäure gefällte, vie
ständigere, *basische Sulfat*, $C_{12}H_6(NH_2)_4 . H_2SO_4$, bildete
weifse, sehr schwer in Wasser, Alkohol und Aether, leicht
heifsem Wasser lösliche Nädelchen. Beide Salze oxydiren
an der Luft unter Braunrothfärbung. Das freie Tetraa
diphenyl wird aus der Lösung des Chlorhydrats durch Amm
in silberglänzenden, in heifsem Wasser löslichen Blättche
geschieden, welche sich leicht schwärzen. Salpetrigsaures Na
fällt aus der Lösung des Chlorhydrats einen *Azoïmidokörp*
bräunlichweifsen Krystallen, welche nicht von siedendem W
dagegen unzersetzt von Salzsäure aufgenommen und
Wasser wieder gefällt werden. Das *Chloroplatinat* des T
amidodiphenyls bildet sehr zersetzliche Nadeln. — Aus
wässerigen Lösung des Acetats (1 Mol.) fällt auf Zusat
*Phenanthrenchinon*disulfit (2 Mol.) eine braungelbe, schw
Alkohol und Eisessig, leichter in Phenol lösliche *Azinbase* n
welche in gelben Nädelchen sublimirt und von concent
Schwefelsäure mit schön violetter, bei Zusatz von Wasser
Roth in Orange und Gelb übergehender Farbe aufgeno
wird. — In Eisessiglösung liefert das Tetraamidodipheny
Natriumacetat und *Isatin* einen orangefarbigen, krystalli
Körper, welcher von concentrirter Schwefelsäure dunkelro
färbt wird. — *β-Naphtochinon* erzeugt mit der Tetraamid
in Eisessiglösung eine braune, gelatinöse, allmählich krystall
werdende Masse. — Aus *Benzil* (2 Mol.) und Tetraamidodip
acetat (1 Mol.) resultirt in Eisessiglösung ein weifslichg
nicht in Alkohol, dagegen in Eisessig lösliches *Azin*, w
sehr leicht von Phenol aufgenommen wird und auf Zusat
Eisessig auskrystallisirt. Dasselbe schmilzt bei 270° noch
und ist weder destillir- noch sublimirbar. Seine schön fu
rothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird auf Z
von Wasser zunächst roth, dann orange und gelb. Zuletzt
das Azin wieder aus, resp. bei vorsichtiger Verdünnun
Sulfat desselben in citronengelben Nadeln. Das Azin ha

Formel C_6H_5, C_6H_5, N, N, H, H, H, H, H, H, N, N, C_6H_5, C_6H_5, das *Tetraamidodiphenyl* die Constitution $[-_{[1]}C_6H_3(NH_2)_{2[3,4]}]_2$, und das *Dinitrobenzidin* von Strakosch (a. a. O.) die Formel $[-_{[1]}C_6H_3(NH_{2[4]}, NO_2)_{[3]}]_2$. — *Symmetrisches m-Dinitrodiphenyl*, $[-_{[1]}C_6H_4(NO_2)_{[3]}]_2$, wurde durch Lösen jenes Dinitrobenzidins in concentrirter Schwefelsäure, vorsichtiges Ausfällen des Sulfats mit Wasser, starkes Abkühlen des kaffeebraunen Breies mit Eis, allmähliches Eintragen von festem Natriumnitrit, bis die klar gewordene Flüssigkeit nicht mehr durch Wasser gefällt wurde, Kochen mit 5 Thln. Alkohol und Fällen mit Wasser in fast theoretischer Ausbeute erhalten. Das Product krystallisirt aus Alkohol und Eisessig in gelben Nädelchen, wird leicht von heifsem Benzol und Cumol aufgenommen und schmilzt bei 197 bis 198°. — Das *symmetrische m-Diamidodiphenyl*, $[-_{[1]}C_6H_4(NH_2)_{[3]}]_2$, wird durch Reduction des m-Dinitrodiphenyls mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung oder mit Zinn und Salzsäure gewonnen. Das in üblicher Weise erhaltene *Chlorhydrat* bildete braune Nädelchen und war sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich. Das mit Hülfe von wasserfreiem essigsaurem Natrium und Acetanhydrid dargestellte *Diacetylderivat*, $C_{12}H_8(NHC_2H_3O)_2$, war nicht in Wasser, schwer in Alkohol, Benzol, Toluol und Cumol, leichter in Phenol und Eisessig löslich und krystallisirte in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 257 bis 258°. Kochende, verdünnte Schwefelsäure verseift die Verbindung leicht. Das dabei in langen Nadeln sich ergebende *Sulfat*, $C_{12}H_{12}N_2 . H_2SO_4$, des m-Diamidodiphenyls ist nicht in kaltem Wasser, schwer in heifsem und in Alkohol löslich. Aus seiner wässerigen Lösung fällen Alkalien die freie Base als langsam erstarrendes Oel, welches schwer von Wasser, leicht von Aether aufgenommen wird. Die letztere Lösung liefert mit Salzsäure das *Chlorhydrat* in schönen, weifsen, leicht in Wasser und Alkohol löslichen Nadeln. Das *Chloroplatinat*, $C_{12}H_{12}N_2 . 2HCl . PtCl_4$, resultirt aus alkoholischer Flüssigkeit in strohgelben, bei 270° noch nicht

schmelzenden Körnchen. Die entsprechende *Diazoverb*
lieferte mit naphtionsaurem Natrium ein Isomeres des Cong
welches orangerothe, in Wasser mit rothgelber Farbe l
Blättchen bildete und aus siedendem Seifenbade nicht g
Baumwolle echt orange färbte.

E. v. Bandrowski[1]) hat die Spaltung des *Dinitrodipht*
p-benzidins[2]) mit heifser, concentrirter Schwefelsäure näher s
Jener Körper (5 g) wurde mit concentrirter Schwefelsäu
bis 50 g) während 20 Minuten bis auf 130° erhitzt und d
kaltete Flüssigkeit in Wasser gegossen, wobei ein *Dinitrobe*
$C_{12}H_{10}N_2(NO_2)_2$, ausfiel, das nach dem Waschen mit verdü
Ammoniak und Umkrystallisiren aus Alkohol in hoch
federartig gruppirten, halbkugelförmigen Aggregaten faden
Krystalle vom Schmelzpunkt 218 bis 221° erschien. Der I
verbrannte bei stärkerem Erhitzen unter schwacher Verp
Er löste sich ziemlich leicht in heifsem Alkohol. Aus
Lösung in concentrirten Säuren wurde er durch Wasser
gefällt. Das mit Hülfe von Acetanhydrid leicht zu erha
Acetylderivat bildete gelbe, über 300° schmelzende Krystal
liefs sich durch Verseifen wieder in das ursprüngliche D
benzidin verwandeln. — Ein zweites *Dinitrobenzidin* ergab si
der sauren, wässerigen Mutterlauge des ersteren durch Ve
mit Alkali (Ammoniak), Lösen in verdünnter Salzsäure,
etwas von obigem erstem Isomeren zurückblieb, Wiederau
mit Ammoniak und mehrfaches Wiederholen dieser Opera
sowie Umkrystallisiren aus 50 procentigem Alkohol in l
safrangelben, bei 196 bis 197° schmelzenden Nadeln, wel
Alkohol und verdünnten Säuren viel leichter löslich war
das Isomere. — Das alkalische Filtrat vom zweiten Dinit
zidin enthielt Phtalsäure. — Das von Strakosch[3]) aus
benzidin erhaltene *Dinitrobenzidin*, welches Dieser als
krystallinisch, hellroth, über 300° schmelzend und subli
beschrieb und welches nach Brunner und Witt[4]) *o-I*

[1]) Monatsh. Chem. 8, 471. — [2]) JB. f. 1884, 855. — [3]) JB. f. 18
[4]) Dieser JB. S. 945.

benzidin ist, lieferte Bandrowski ein *Acetylderivat* von den Eigenschaften der Acetylverbindung des bei 218 bis 221° schmelzenden Dinitrobenzidins. Das aus dem Strakosch'schen Dinitrobenzidin nach den Angaben von Brunner und Witt[1]) dargestellte *salzsaure Tetraamidodiphenyl* zeigte die von Letzteren angegebenen Eigenschaften. Bandrowski hält Sein bei 218 bis 221° schmelzendes Dinitrobenzidin für identisch mit dem Körper von Strakosch.

E. v. Bandrowki's[2]) Mittheilungen über die Oxydation von *Diphenylamin* mit übermangansaurem Kalium sind auch an anderer Stelle[3]) erschienen.

C. Graebe[4]) hat die Siedepunkte des *Diphenylamins* und seiner *Homologen*, bezogen auf den Siedepunkt des Benzophenons, neuerdings mit Zincke'schen Thermometern (Quecksilber ganz im Dampf) bestimmt. Unter 727,5 mm Druck siedete Diphenylamin bei 300°, *Phenyl-o-toluidin* bei 305°, *Di-o-toluidin* bei 312°, *Phenyl-p-toluidin* bei 317 bis 318° und *Di-p-tolylamin* bei 328,5°. Diphenylamin und Di-p-tolylamin siedeten unter 760 mm Druck bei 302 resp. 330,5°.

A. Bernthsen[5]) hat in Gemeinschaft mit Muhlert vergeblich versucht, ein *Cinnamenylacridin*, $C_{13}H_8NCH{=}CHC_6H_5$, durch 1½- bis 2 tägiges Erhitzen von *Zimmtsäure* (100 g); *Diphenylamin* (100 g) und Chlorzink (250 g) auf 240 bis 250° darzustellen. Beim Ausziehen der Schmelze mit Salzsäure und Alkohol ging wenig *Phenylacridin*[6]) in Lösung. Der Rückstand lieferte, nach geeigneter weiterer Verarbeitung und schliefslicher Destillation, neben zähem Oel, eine weit über 420° siedende *Verbindung*, welche aus Alkohol in feinen, glänzenden, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 127 bis 128° krystallisirt und sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform löst. Ihre Zusammensetzung näherte sich derjenigen des unten zu beschreibenden Cinnamyldiphenylamins, mit welchem

---

[1]) Daselbst, S. 945 f. — [2]) JB. f. 1886, 878. — [3]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 94, 213. — [4]) Ann. Chem. 238, 362. — [5]) Ber. 1887, 1552. — [6]) JB. f. 1883, 678.

jener Körper aber nicht identisch ist. Der letztere wird
heifse Alkalilaugen und Säuren in der Wärme und selbst
ziemlich concentrirte Schwefelsäure (Verdünnung 1:1) bei
nicht angegriffen. — *Cinnamyldiphenylamin*, C_6H_5–CH=CH
–N$(C_6H_5)_2$, ergiebt sich durch Erhitzen von *Diphenylamin* (2
mit Cinnamylchlorid (1 Mol.), Behandeln der Schmelze
Natronlauge, Ausziehen mit Aether, Einleiten von Salzsäu
in die ätherische Lösung, Waschen des Filtrats mit Wasser
Verdunstenlassen. Der Rückstand krystallisirt aus Alkoh
gelblichen, bei 152 bis 153° (uncorrigirt) schmelzenden Na
Durch kochende alkoholische Kalilauge wird die Verbindung
seift. Die Mutterlaugen des Cinnamyldiphenylamins enth
anscheinend eine weitere, bei 132° schmelzende und in W
krystallisirende *Substanz*. — H. Caro erhielt nach Bernth
Mittheilung durch Zusammenschmelzen von *Zimmtsäure*
Resorcin und Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefel
ein Gemisch eines *gelben* und eines *rothen Farbstoffes*. Da
erstere auch aus *Benzaldehyd* und *Resorcin* und der
Körper aus *Essigsäure* und *Resorcin* entsteht, so folgt, da
Zimmtsäure bei jenem Vorgange unter Wasseraufnahme zun
in Benzaldehyd und Essigsäure gespalten wird, welche
ihrerseits auf das Resorcin einwirken.

Massuo Ikuta[1]) machte ausführliche[2]) Mittheilungen
p-Nitrosodiphenylamin. Concentrirte Alkalilaugen nehmen
selbe unter Bildung von *Salzen* auf, welche durch Kohlen
zersetzt und durch Alkohol als röthlichbraune Massen g
werden. Die *Salze* mit Salz-, Schwefel- und Salpetersäure
gelbroth und zerfallen in der Wärme leicht in ihre Compon
Das *Pikrat* fällt aus ätherischer Flüssigkeit in gelblichr
Krystallen aus, welche beim Kochen mit Alkohol und A
zersetzt werden. — *p-Nitrosodiphenylacetylamin*, $C_6H_5N(C_2$
–C_6H_4(NO), welches mit Hülfe von Acetanhydrid in der
dargestellt wurde, erscheint aus Ligroïn in rothen, prismati

[1]) Ann. Chem. **243**, 272. — [2]) Vgl. O. Fischer und Hepp,
1886, 783; dieser JB. S. 864.

bei 96 bis 97° unzersetzt schmelzenden Krystallen. — *p-Nitrosodiphenylnitrosoamin*, $C_6H_5N(NO)-C_6H_4(NO)$, wird durch Behandlung von p-Nitrosodiphenylamin (11 Thln.) in alkoholischer Lösung mit concentrirter Salzsäure (8 Thln.) und Natriumnitrit (4 Thln.) in wässeriger Lösung erhalten. Es krystallisirt aus Aether in gelbgrünen, bei etwa 98° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen. — Bei mehrstündigem Kochen mit concentrirter Natronlauge wird das p-Nitrosodiphenylamin in Nitrosophenyl und Anilin übergeführt. Verdünnte Schwefelsäure bewirkt die nämliche Spaltung. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung auf 120 bis 150° entsteht *p-Monoamidodiphenylamin* [1]) vom Schmelzpunkt 65°. Viel leichter ergiebt sich letzteres durch Reduction der Nitrosoverbindung mit Zinn und Salzsäure in der Kälte. Das *Zinnchlorürdoppelsalz* desselben ist in Salzsäure schwer löslich. Die Base liefert ein in kaltem Wasser fast unlösliches *Sulfat*, welches in weifsen Blättchen krystallisirt. Wenn man das p-Amidodiphenylamin in verdünnter Schwefelsäure suspendirt und unter Kühlen etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit hinzufügt, so resultirt eine rothe Lösung, aus welcher sich allmählich *schwefelsaures Diazodiphenylamin*, $C_6H_5NHC_6H_4N=N-HSO_4$, in gelben, feinen Nadeln abscheidet. Dieser gelbe *Farbstoff* krystallisirt aus heifsem Wasser in goldgelben, langen Nadeln, welche selbst bei langem Kochen mit Wasser unzersetzt bleiben, aber am Lichte rasch hellgrün, später dunkelgrün werden und verharzen. Das Salz löst sich mit gelber Farbe in concentrirter Salpetersäure. Wenn diese Lösung erhitzt, darauf verdünnt und dann neutralisirt wird, so entsteht ein schön rother Körper. Das Diazosalz giebt mit alkalischen Lösungen von Phenolen oder deren Sulfosäuren (z. B. β-Naphtol oder dessen Sulfosäuren) rothe *Azofarbstoffe*. Die Lösung des Diazosalzes liefert mit kalter, verdünnter Natronlauge einen braunrothen, amorphen Niederschlag, der sich beim Erwärmen oder längeren Stehen zersetzt und dann nicht wieder in das Diazosalz zurückverwandelt werden kann. Letzteres entsteht auch, wenn man

---

[1]) Nietzki und Witt, JB. f. 1879, 445.

p-Nitrosodiphenylamin (10 Thle.) in verdünnter Schwef (1000 Thln. von der Verdünnung 1:5) löst und in der K bis 14 Thle. Natriumnitrit in concentrirter Lösung hin Bei der Reduction des schwefelsauren Diazodiphenylami Zinn und Salzsäure ergiebt sich p-Amidodiphenylamin. — selbe berichtete über *Azopheninbildungen*[1]) aus *p-I diphenylamin*. *Tetrabromazophenin*, $C_{36}H_{25}Br_4N_5$, wurde vier- bis fünfstündiges Erwärmen von salzsaurem Nitrosodi amin (1 Thl.) mit *p-Monobromanilin* (5 bis 6 Thln.) au 80° als schön rothe Fällung erhalten. Diese glich nac Auskochen mit Wasser und Alkohol, sowie Umkrystallisi Toluol oder Xylol sehr dem gewöhnlichen Azophenin, $C_{36}H$ zeigte beinahe denselben Schmelzpunkt, nämlich 243°, u die charakteristische Reaction mit concentrirter Schwef Ein weiteres *Azophenin*, $C_{40}H_{41}N_5$, welches durch Erhitzen v saurem p-Nitrosodiphenylamin mit *p-Toluidin* entsteht, ist scheinlich identisch mit dem von Nölting und Witt[3]) und von Kimich[4]) erhaltenen *Azophenin* des *p-Toluidins*. Es s bei 238°[5]). — *p-Monochlordiphenylamin*, $C_6H_5NHC_6H_4Cl$, r durch Eintragen einer Lösung von schwefelsaurem Diazodi amin (1 Thl.) in wenig Wasser in eine 10 procentige chlorürlösung (100 Thle.), wobei zunächst eine gelbe, ras zersetzende Verbindung ausfällt. Das nach Beendigu Reaction resultirende dunkelgrüne Oel erstarrt in der Aus seiner Lösung in Methylalkohol scheidet Wasser b sichtigem Zusatze das p-Chlordiphenylamin in langen, Nadeln bis Prismen vom Schmelzpunkt 74° ab, welche ka Wasser, leicht von Aether, Alkohol, Benzol, Holzgeist und

---

[1]) Vgl. auch Fischer und Hepp, dieser JB.: Azoverbindun duline und Azophenine). — [2]) Kimich, JB. f. 1875, 421, 422; Wit 1877, 488; f. 1883, 789; dieser JB.: Azoverbindungen (Induline u phenine), daselbst (Azophenin); Fischer und Hepp, dieser JB. daselbst: Azoverbindungen (Azophenine und Induline). — [3]) JB. 839; Witt, dieser JB.: Azoverbindungen (Induline und Azophe [4]) JB. f. 1875, 422. — [5]) Fischer und Hepp, dieser JB.: Azoverbi (Azophenine und Induline) geben den Schmelzpunkt 249° und die $C_{40}H_{37}N_5$ an.

gelöst werden. Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird der Körper durch Wasser wieder gefällt. — *p-Monochlordiphenylnitrosoamin*, $C_6H_5N(NO)C_6H_4Cl$, wird erhalten durch allmähliches Eintragen von Natriumnitrit (1 Thl.) in eine gut gekühlte Lösung von p-Chlordiphenylamin (4 Thln.) in 70 procentigem Alkohol (20 Thle.), welcher concentrirte Salzsäure (3 Thle.) zugesetzt worden ist. Die ausfallenden hellgelben Krystalle gehen beim Umkrystallisiren aus Ligroïn in gelbe, vierseitige, bei 88° schmelzende, leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Ligroïn lösliche Tafeln über, welche die Liebermann'sche Reaction der Nitrosoamine geben. Wenn diese Verbindung (1 Thl.) mit absolutem Aether (2 Thln.) versetzt, in die gut abgekühlte Mischung alkoholische Salzsäure (2 Thle.) allmählich eingetragen und das Ganze mehrere Stunden sich selbst überlassen wird, so scheidet sich das salzsaure Salz des *p-Nitroso-p-monochlordiphenylamins*, $C_6H_4(NO)NH-C_6H_4Cl$, in rothen Krystallen aus. Zur Abscheidung der freien Base wird dieses Salz in kaltem 60 bis 70 procentigem Alkohol gelöst und vorsichtig Ammoniak hinzugefügt, worauf die Base in bläulichen Blättchen niederfällt, die aus Benzol in grünen, blau reflectirenden, aus Alkohol in schön glänzenden, stahlblauen Blättchen vom Schmelzpunkt 158 bis 159° erscheinen. Die carminrothe Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erwärmen violett; Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. nehmen ihn mit dunkelgrünlicher Farbe auf. Bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen der Verbindung (2 Thle.) mit salzsaurem Anilin (1,1 Thln.) und Anilin (6 Thln.) auf 60 bis 70° erfolgt Azopheninbildung. Die entstehende chlorhaltige *Azopheninverbindung* (*Monochlorazophenin* [1]) wird durch Auskochen der Reactionsmasse mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Xylol in rothen, bei 230° schmelzenden, sehr schwer in Aether, Alkohol u. s. w., etwas leichter in Benzol, noch leichter in Toluol oder Xylol löslichen Blättchen erhalten.

F. R. Japp [2]) machte Mittheilungen über *Diphenylglyoxalin*

---

[1]) Fischer und Hepp, dieser JB.: Azoverbindungen (Azophenine und Induline). — [2]) Chem. Soc. J. 51, 557.

und *Methyldiphenylglyoxalin.* — *Diphenylglyoxalin*, CH≡
–C(C_6H_5)=C(C_6H_5)–N=], wurde durch Versetzen einer L
von *Benzil* (50 g) in käuflichem Holzgeist (4 Liter) mit st
wässerigem Ammoniak, mehrstündiges Erhitzen auf dem W
bade, Verdampfen, Aufnehmen in heifser, sehr verdünnter
säure und Fällen mit Ammoniak erhalten. Nach dem Kry
siren aus Alkohol schmilzt es bei 227°. — Durch Löse
Benzil in warmem, absolutem Aethylalkohol und Sättige
Flüssigkeit mit Ammoniak wurde *Methyldiphenylglyoxalin*
wonnen, wenn der Alkohol zuvor nicht von Aldehyd befrei
den war. Das gleiche Resultat ergab sich bei Anwendu
Methylalkohol. — Das Diphenylglyoxalin erscheint aus A
in zwei Formen, und zwar aus heifser Lösung beim Erkal
langen, monosymmetrischen Krystallen, welche sich beim S
lassen wieder lösen, während sich kurze, monosymmetrisch
stalle abscheiden. Letztere zeigten nach L. Fletcher das
verhältnifs: $a : b : c = 1{,}227 : 1 : 1{,}027$; ferner war η = 1
Es wurden die Winkel (101) : (100) = 32° 13', (111) :
= 61° 18' und (101) : (001) = 26° 30' und die Formen
(010), (001), (110), ($\bar{1}$01) und (011) beobachtet. Bei de
heifsem Alkohol erhaltenen Krystallen wurde das Axenve
nifs zu $a : b : c = 1{,}394 : 1 : 1{,}269$ und η zu 120° 44' bes
Die Winkel waren (101) : (100) = 31° 10', (111) :
= 56° 43' und (101) : (001) = 28° 06'. Von Formen zeigte
(100), (001), ($\bar{1}$02), ($\bar{1}$01), ($\bar{1}$22) und ($\bar{3}$22). Das *Chloropl*
$(C_{15}H_{12}N_2)_2 . 2HCl . PtCl_4$, ist ein krystallinischer, hellgelbe
derschlag. — Das *Diphenylglyoxalin* entsteht auch durch Ei
von *Formaldehyd* in eine alkoholische Lösung von *Benzil*,
von Ammoniak und Erhitzen. — *Diphenylglyoxalin* und *M*
diphenylglyoxalin lieferten durch gemeinschaftliches Lösen
molekularer Mengen der beiden Basen in Salzsäure, Verda
und Umkrystallisiren aus Wasser ein anscheinend einhei
Chlorhydrat in kleinen Tafeln. Dieses Salz gab durch Ze

---

[1]) JB. f. 1886, 1659 (Japp und Wynne, Aldehyd und Am
gegen Benzil.

mit Ammoniak und Krystallisiren der Fällung aus Alkohol ein bei 217 bis 218° schmelzendes, anscheinend einheitliches, basisches Product von der Zusammensetzung einer *Molekularverbindung*, $C_{15}H_{12}N_2 . C_{16}H_{14}N_2$, der beiden Basen. — Dieselbe Substanz hat W. Palmer Wynne aus Holzgeist, *Benzil* und Ammoniak erhalten. Sie krystallisirte nach L. Fletcher im monosymmetrischen Systeme und war $a : b : c = 1{,}212 : 1 : 1{,}076$, $\eta = 120^{0} 30'$. Von Winkeln zeigten sich (101) : (100) = 31° 42', (111) : (010) = 60° 31' und (101) : (001) = 27° 48', von Formen (100), (010), (001), (110), ($\bar{1}$01) und ($\bar{2}$01).

R. Blochmann[1]) erlangte durch Erhitzen von *Aethylencyanid* (4 g) mit salzsaurem *Anilin* (20 g) in einem auf 150° gehaltenen Bade, Ausziehen des beim Erkalten erstarrenden Productes mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heifsem Alkohol oder Wasser feine Nadeln von *salzsaurem Diphenylsuccinimidin*, $C_2H_4=[-C(=NH)N-(C_6H_5)-C(=NC_6H_5)-]$ $.HCl$. Das Salz entsteht nach der Reactionsgleichung: $2(C_6H_5NH_2 . HCl) + C_2H_4(CN)_2 = C_{16}H_{15}N_3 . HCl + NH_4Cl$. Es wird bei häufigem Umkrystallisiren theilweise zersetzt. Das *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{15}N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, fällt aus alkoholischer Flüssigkeit als orangefarbiger, krystallinischer Niederschlag aus. Wenn man das salzsaure Salz in Alkohol (20 Thln.) suspendirt und mit der berechneten Menge Normalalkalilauge längere Zeit stehen läfst, so resultirt als schwach graugelbe, krystallinische Masse das freie *Diphenylsuccinimidin*, $C_{16}H_{15}N_3$, welches in Wasser unlöslich ist und aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Das *Sulfat*, *Bromhydrat*, *Jodhydrat* und *Nitrat* krystallisiren aus Wasser in feinen Nadeln. Die beiden letzteren zersetzen sich sehr leicht. Bei einige Zeit fortgesetztem Kochen des salzsauren Salzes entsteht *Succinanil*, $C_4H_4O_2N(C_6H_5)$, welches aus dem Filtrate nach dem Eindampfen in Nadeln auskrystallisirt und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 154° schmilzt. Durch zweistündiges Kochen des salzsauren Diphenylsuccinimidins (10 g) mit absolutem Alkohol (500 ccm) entstehen *salzsaures Phenylsuccinimidoäthyl-*

---

[1]) Ber. 1887, 1856.

äther, $C_2H_4=[-C(=NH)-OC_2H_5, -C(OH)=NC_6H_5].HC$
Aethylanilin. Ersteres Product wird durch Eindampfen, A
stallisirenlassen von unverändert gebliebenem salzsaure
phenylsuccinimidin und Fällen des Filtrats mit Aether in w
Blättchen erhalten, die in reinem Zustande bei 125,5° schm
und in Alkohol wie in Wasser sehr leicht löslich sind.
phenylsuccinimidin liefert mit Jodmethyl unschwer eine *A*
niumbase resp. deren Jodid.

H. Goldschmidt und N. Polonowska[1]) berichteten
Diphenyloxyäthylamin, $(NH_2, C_6H_5)CH-CH(C_6H_5, OH)$, w
Sie durch Reduction von *Benzoïnoxim*[2]) (5 g) mit Natrium
gam (100 g von 2,5 Proc.) und Eisessig (10 g) in alkohol
Flüssigkeit (30 ccm) bei 50° erhielten. Die stets sauer geh
Flüssigkeit wurde nach Beendigung der Reaction mit W
gefällt und aus dem Filtrate mit Ammoniak die neue Base n
geschlagen. Diese erschien aus Alkohol in farblosen, bei
schmelzenden, nicht in Wasser, schwer in Aether löslichen B
chen. Die Salze krystallisiren gut. Das *Chlorhydrat*, $C_{14}H$
$.HCl$, bildet in Wasser leicht lösliche, farblose, bei 210°
Zersetzung schmelzende Nadeln. Das *Chloroplatinat*, $(C_{14}H$
$.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$, fällt in goldgelben, mikroskopischen Blä
aus. Das *Acetat* bildet sehr leicht lösliche, durchsichtige Prisme
Schmelzpunkt 156°. Beim Kochen der Base mit Acetanhydri
stand *Diacetydiphenyloxyäthylamin*, $C_2H_3O-O-CH(C_6H_5)-(C_6$
$-NH-C_2H_3O$, welches aus Benzollösung durch Ligroïn als w
krystallinisches, bei 159° schmelzendes Pulver gefällt wir
keine basischen Eigenschaften mehr zeigt. Bei kurzem K
des Diphenyloxäthylamins mit überschüssigem Jodmethyl in
holischer Lösung entsteht die *Dimethylverbindung* $(C_6H_5, C$
$-CH(C_6H_5)N(CH_3)_2$, welche aus Aether in langen, weifsen
108 bis 110° schmelzenden Nadeln krystallisirt und das *C*
platinat, $[(C_{16}H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4]_2.H_2O$, liefert.

A. Weinberg[3]) ist durch Reduction der bei der Einwi

[1]) Ber. 1887, 492. — [2]) Wittenberg und V. Meyer, JB. f. 18
(Schmelzp. 151 bis 152°). — [3]) Ber. 1887, 3171.

von *Diazoverbindungen* auf *Phenole* entstehenden *Azokörper* zu *Oxydiphenyl-* u. s. w. Basen gelangt, deren einfachster Repräsentant das *Diamidooxydiphenyl*, $(NH_2)_{[4]}C_6H_{4[1]}-{}_{[1]}C_6H_3(OH)_{[3]}(NH_2)_{[4]}$, ist. — Um letzteres zu erhalten, wurde die aus Diazobenzol und Phenol-p-monosulfosäure hervorgehende *Benzolazophenolmonosulfosäure* reducirt und die dabei glatt entstehende *Diamidooxydiphenylmonosulfosäure* unter Druck mit Wasser erhitzt, wobei glatt schwefelsaures Diamidooxydiphenyl resultirte. Letztere Base ergiebt sich auch aus der beim Aethyliren von Benzolazophenolsulfosäure hervorgehenden *Benzolazophenetolmonosulfosäure* durch Reduction, Erhitzen der entstehenden *Diamidoäthoxydiphenylmonosulfosäure* resp. ihres Chlorhydrats mit Wasser auf 180° und Erhitzen des so resultirenden *schwefelsauren Diamidoäthoxydiphenyls* mit Säuren. Behufs Darstellung der *Diamidooxydiphenylmonosulfosäure*, $(NH_2)_{[4]}C_6H_{4[1]}-{}_{[1]}C_6H_2(OH)_{[3]}(NH_2)_{[4]}(SO_3H)_{[6]}$, wird Diazobenzol in sehr concentrirter Lösung mit überschüssiger Phenol-p-sulfosäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, wobei sich *benzolazo-p-phenolmonosulfosaures Natrium* abscheidet, welches ein gelber, wenig ausgiebiger *Farbstoff* ist und sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in Alkalien löst. Zur Reduction wurde dieses Salz (300 g) mit Wasser (500 ccm) angerührt und eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure eingetragen, wobei man die Temperatur 30° nicht übersteigen läſst. Aus der mit Schwefelwasserstoff von Zinn befreiten und eingedampften Flüssigkeit krystallisirte das *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{12}N_2SO_4 . HCl$, der *Diamidooxydiphenylmonosulfosäure* aus. Die freie Sulfosäure ist ziemlich leicht in Wasser löslich und erscheint daraus in Nadeln. Ihre *Salze* mit Basen lösen sich alle sehr leicht in Wasser. Das *Sulfat*, $C_{12}H_8O(NH_2)_2 . H_2SO_4$, des *Diamidooxydiphenyls* ist in Wasser fast nicht, in warmer, verdünnter Salzsäure ziemlich leicht löslich. Das *Chlorhydrat* löst sich leicht in Wasser. Das *Chloroplatinat*, $C_{12}H_8O(NH_2 . HCl)_2 . PtCl_4 . 5H_2O$, ist schwer in Wasser, nicht in Alkohol und Aether löslich. *Diamidooxydiphenyl*, $C_{12}H_{12}N_2O$, krystallisirt aus Wasser in farblosen, bei 185° schmelzenden, schwer in Wasser, kaltem Alkohol, Aether und Benzol löslichen Blättern. Es löst sich

leicht in verdünnten Alkalilaugen. Die resultirenden Lös
oxydiren sich rasch an der Luft. Salpetrige Säure erzeug
in Wasser sehr leicht lösliche *Tetraazoverbindung*, welch
2 Mol. eines Phenols combinirt werden kann. — *Diami
phenyltolylmonosulfosäure*, $(NH_2)_{[4]}(CH_3)_{[3]}C_6H_{3[1]}-{}_{[1]}C_6H_2($
$(NH_2)_{[4]}(SO_3H)_{[6]}$, wurde in obiger Weise durch Reductio
aus o-Diazotoluol und Phenol-p-monosulfosäure hervorgeh
o-Toluolazo-p-phenolmonosulfosäure erhalten. Sie krystallisirt i
losen Nadeln, ist ziemlich schwer in Wasser, sehr leicht in S
und Alkalien löslich und liefert mit salpetriger Säure eine
lösliche *Tetraazoverbindung*. Das beim Erhitzen jener Sulf
mit Wasser auf 180° entstehende *Diamidooxyphenyltolyl*, (N
$(CH_3)_{[3]}C_6H_{3[1]}-{}_{[1]}C_6H_3(OH)_{[3]}(NH_2)_{[4]}$, erscheint aus Was
perlmutterglänzenden, bei 177° schmelzenden, schwer in A
und Benzol, leicht und unverändert in Alkalilaugen lös
Blättern. Das kaum in Wasser, leichter in verdünnten S
lösliche *Sulfat*, $C_{13}H_{10}O(NH_2)_2 . H_2SO_4$, bildet farblose Krysta
Benzolazophenetolmonosulfosaures Natrium ergiebt sich durch
stündiges Kochen von benzolazophenol-p-sulfosaurem Natri
alkoholischer Lösung mit Aetzkali und Bromäthyl. Da
läfst sich aus alkalisch gemachtem Wasser umkrystallisiren
aus diesem Salze durch Reduction mit Zinnchlorür entste
Diamidoäthoxydiphenylmonosulfosäure, $C_{12}H_{16}N_2SO_4$, kryst
in farblosen, schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasse
lichen Nadeln. Dieselbe giebt mit Säuren und Basen
Das in Nadeln krystallisirende *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{16}N_2SO$
$. 2H_2O$, ist ebenso wie das *Natrium*- und *Baryumsalz* lei
Wasser löslich. *Diamidoäthoxydiphenyl*, $C_{14}H_{12}O(NH_2)_2$,
durch acht- bis zehnstündiges Erhitzen der Sulfosäure mit W
(1 Thl.) auf 170° gebildet. Sein schwer lösliches *Sulfat*, C
$(NH_2)_2 . H_2SO_4$, löst sich leicht in Salzsäure unter Bildung
sauren Sulfates. Die freie Base ist schwer in Wasser löslic
krystallisirt daraus in Nadeln vom Schmelzpunkt 134 bis
Heifser Alkohol nimmt sie leicht, Aether und ebenso Benz
schwer, Kalilauge nicht auf. Beim Erhitzen derselben mit
säure unter Druck entsteht das obige Diamidooxydipher

Um *Diamidoäthoxyphenyltolylmonosulfosäure*, $C_{15}H_{18}N_2SO_4$, darzustellen, wurde o-Toluolazo-p-phenolsulfosäure äthylirt und dann mit Zinnchlorür reducirt. Jene Säure ist schwer in Wasser löslich. Ihr *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{18}N_2SO_4 . HCl . 4H_2O$, bildet prismatische Krystalle. Das *Baryumsalz*, $(C_{15}H_{17}N_2SO_4)_2Ba . 8H_2O$, krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln. *Diamidoäthoxyphenyltolyl*, $C_{15}H_{18}ON_2 . H_2SO_4$, entsteht durch Erhitzen der Sulfosäure mit Wasser auf 170°. Es krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 117,5°, ist schwer in Wasser, kaltem Alkohol, Aether und Benzol löslich. Sein *Sulfat*, $C_{15}H_{18}N_2O . H_2SO_4$, stellt grofse Krystalle vor. Bei der Verseifung der Base resultirt obiges Diamidooxyphenyltolyl (Schmelzpunkt 177°). — *Benzolazo-β-naphtoläthyläther* ergiebt sich in guter Ausbeute durch 24stündiges Erhitzen von Benzolazo-β-naphtol in alkoholischer Lösung mit Bromäthyl und Aetzkali sowie Verdunsten des Filtrates. Er bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein dickes Oel und erstarrt in der Kälte. Bei der Reduction in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht daraus *Diamidoäthoxynaphtylphenyl*, $(NH_2)_{[4]}C_6H_{4[1]} - {}_{[1]}C_6H(OC_2H_{5[8]}, NH_{2[4]}) = C_4H_4$, dessen durch überschüssige Salzsäure gefälltes *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{18}ON_2 . 2HCl$, aus Wasser in seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Das neutrale *Sulfat* ist schwer in Wasser löslich. Die freie Base schmilzt bei 72°, ist leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich, und zwar mit grünblauer resp. violetter Fluorescenz. Die mit salpetriger Säure entstehende *Tetraazoverbindung* ist in Wasser leicht löslich und zeigt das charakteristische Verhalten der Tetraazoderivate von p-Diaminen. Mit Naphtolsulfosäuren giebt sie rein blaue *Farbstoffe*. — Die aus α-Diazonaphtalin und p-Phenolsulfosäure hervorgehende *α-Naphtalinazo-p-phenolmonosulfosäure* liefert durch Aethylirung und Reduction die *α-Diamidoäthoxynaphtylphenylmonosulfosäure*, $C_{16}H_8(NH_2)_2(OC_2H_5)(HSO_3)$ [1]), welche ein Derivat des α-Phenylnaphtyls ist.

A. Colson [2]) erhielt *Butylendiphenyldiamin*, $C_4H_8(NHC_6H_5)_2$,

---

[1]) Im Original steht $C_{16}H_{10}(NH_2)_2(OC_2H_5)(HSO_3)$! (*B.*). — [2]) Compt. rend. 105, 1014.

durch zehn Minuten langes Kochen von 10 g Isobutylendil
(Siedepunkt 147 bis 149°) mit 40 ccm Anilin. Der Ueber
an letzterem wurde im Vacuum abdestillirt, der Rückstan
kaltem Wasser gewaschen und dann in heifser Bromwass
säure gelöst, aus welcher sich das *Bromhydrat*, $C_4H_8(NH$
.2HBr, der Base bald in weifsen Krystallen ausschied. Da
beginnt bei 122° unter Zersetzung zu schmelzen. Es löst
5 Thln. siedendem und in 2 Thln. kaltem Wasser, wobei eine pa
Dissociation erfolgt. Alkohol nimmt es sehr leicht, Aether
auf. Die freie Base bildet ein farbloses, nicht in Wasser, da
in Alkohol, Aether und Chloroform lösliches Oel von bi
und brennendem Geschmack. Das *Chlorhydrat* stellt weif
98° schmelzende, in 10 Thln. kaltem Wasser unter thei
Dissociation lösliche Warzen vor. Das in Wasser lösliche
wurde nicht krystallisirt erhalten. Die wässerige Lösun
freien Base reagirt nicht alkalisch. Die alkoholische I
entfärbt Methylorange, röthet aber nicht Phenolphtaleïn
Nitrosoderivat wurde durch Behandlung des Bromhydrats
mit salpetrigsaurem Natrium als ein gelber, bei etwa 90° s
zender Niederschlag gewonnen.

A. Hanfsen [1]) studirte die Einwirkung von Chlorkohle
auf *Aethylen-* [2]) und *Trimethylendiphenyldiamin*. Letzteres
aus Anilin (4 Mol.) und Trimethylenbromid (1 Mol.) dur
hitzen auf dem Wasserbade, Ausziehen der halbfesten Rea
masse mit kaltem Benzol, Waschen der Lösung mit W
Versetzen mit etwas Alkohol und verdünnter Schwefelsäur
krystallisiren des feine Nadeln vom Schmelzpunkt 155 bi
bildenden *Sulfats* aus verdünntem Alkohol und Zersetzen
ben als eine dicke, ölige, sehr hochsiedende Flüssigke
wonnen. — Aus einer schwach erwärmten, verdünnten I
des Sulfats fällte salpetrigsaures Natrium das *Dinitros*
$[C_6H_5N(NO)-CH_2-]_2=CH_2$, welches aus verdünntem Alko
gelbbraunen, bei 87° (uncorr.) schmelzenden Blättern kryst
und die Liebermann'sche Nitrosaminreaction giebt.

---

[1]) Ber. 1887, 781. — [2]) JB. f. 1879, 448.

konnten nicht erhalten werden. Bei der Reduction des Dinitrosoamins entsteht wieder die ursprüngliche Base. — Als das Trimethylendiphenyldiamin in Benzollösung mit etwa 2 Mol. Chlorkohlenoxyd versetzt, das Product mit Wasser gewaschen, in Benzol gelöst und der Verdunstungsrückstand des letzteren aus heifsem Alkohol krystallisirt wurde, ergaben sich atlasglänzende Blättchen von *Trimethylendiphenylharnstoff*, $CO{=}[-N(C_6H_5)-CH_2-]_2{=}CH_2$, vom Schmelzpunkt 156° (uncorr.) neben zerbrechlichen, derben, schwerer in Alkohol löslichen Nadeln von *Trimethylendicarbanilsäurechlorid*, $[(C_6H_5)(COCl)NCH_2-]_2{=}CH_2$, vom Schmelzpunkt 102° (uncorr.). Letztere Verbindung lieferte mit Natrium (1 Mol.) in alkoholischer Lösung neben ausfallendem Kochsalz ihren in Alkohol löslichen und bei 56° (uncorr.) schmelzenden *Aethyläther*, $[(C_6H_5, CO_2C_2H_5)NCH_2-]_2{=}CH_2$, sowie durch Erhitzen mit Anilin (2 Mol.) in Benzollösung das *Anilid*, $[(C_6H_5, CONHC_6H_5)NCH_2-]_2{=}CH_2$, welches aus Alkohol in durchsichtigen Krystallen vom Schmelzpunkt 153° (uncorr.) erscheint. Das Chlorid vertrug längeres Kochen mit Natronlauge oder verdünnten Säuren. — Aethylendiphenyldiamin lieferte bei analoger Behandlung mit 2 Mol. Chlorkohlenoxyd den vorigen analoge Producte. Die Reactionsmasse wurde mit heifsem Benzol ausgezogen, die Lösung mit heifsem Wasser gewaschen und dann erkalten lassen, worauf *Aethylendiphenylharnstoff*, $CO{=}[-(C_6H_5)N-CH_2-CH_2-N(C_6H_5)-]$, in Blättern vom Schmelzpunkt 206° ausfiel. Die Mutterlauge gab nach dem Einengen neben Blättern des Harnstoffs harte, durchsichtige Krystalle von *Aethylendicarbanilsäurechlorid*, $[(C_6H_5, COCl)NCH_2-]_2$, welche ausgelesen und aus heifsem Benzol umkrystallisirt wurden, worauf sie bei 183° (uncorr.) schmolzen. Der aus dem Chloride in obiger Weise gewonnene *Aethyläther*, $[(C_6H_5, CO_2C_2H_5)NCH_2-]_2$, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 87 bis 88° (uncorr.). Das *Anilid* schmilzt anscheinend bei 170°. Der *Aethylendiphenylharnstoff* (siehe oben) lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure und siedendem Eisessig *Diphenylparabansäure* [1]), welche bei 198° (uncorr.) schmolz.

[1]) JB. f. 1861, 530; f. 1870, 759, 762.

A. Bonna[1]) hat das *Phenyl-p-toluidin*[2]) näher studirt
Base schmolz bei 85 bis 86° und siedete bei 317 bis
(Thermometer ganz im Dampf). — *Nitrosophenyl-p-toluidin* (N
amin), $(C_7H_7, C_6H_5)N(NO)$, krystallisirt in gelben, leic
Aether und Benzol, schwerer in Chloroform und Alkoho
lichen Nadeln vom Schmelzpunkt 82°. Dasselbe giebt in
holischer Lösung mit 1 Mol. Brom eine Fällung eines *N*
monobromphenyl-p-toluidins, $C_{13}H_{11}BrN_2O$, welches aus
oder Chloroform in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt
krystallisirt. — *Acetylphenyl-p-toluidin*, $C_{13}H_{11}BrN(C_2H_3O)$
durch Versetzen einer Benzollösung von Phenyl-p-toluid
Chloracetyl, Verdampfen und Krystallisiren des Rückstand
Alkohol oder durch zweistündiges Erhitzen jener Base mit
anhydrid auf 200 bis 220° gewonnen. Es schmilzt bei 51
liefert in trockenem Zustande mit Brom (1 Mol.) in Dam
ein *Monobromderivat*, $C_{13}H_{11}BrN(C_2H_3O)$, welches aus Ligr
gelblichen, bei 72° schmelzenden Tafeln erscheint. — *Tetr*
phenyl-p-toluidin, $C_{13}H_9Br_4N$, wurde aus einer alkohol
Lösung des Phenyl-p-toluidins durch die berechnete Men
Eisessig gelösten Broms ausgefällt. Es schmilzt nach dem
stallisiren aus Aether bei 156°. Ein *Bromadditionspr*
$C_{13}H_{13}N.Br_4$, des Phenyl-p-toluidins entsteht, wenn letzte
festem Zustande mit Bromdampf bei zerstreutem Licht
sammenkommt. Dasselbe erscheint aus Aether in Nadeln
Schmelzpunkt 135°, die in Aether, Benzol und Chloroform l
sind. — *Heptabromphenyl-p-toluidin*, $C_{13}H_6Br_7N$, entsteht
zehnstündiges Erhitzen der Base mit überschüssigem Bro
280°. Das Reactionsproduct wird mit Wasser gewaschen
nach Verdampfen des überschüssigen Broms aus Anilin u
stallisirt, worauf es bei 185° schmilzt. Alkohol, Aether, B
und Chloroform nehmen die Verbindung nur sehr schwer
Bei mehrstündigem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge
150° wird ein Theil des Broms eliminirt, bei 200° das sä
liche. — Mit Bromdampf liefert das feste Phenyl-p-toluid

[1]) Ann. Chem. 239, 55. — [2]) Buch, JB. f. 1884, 964 (Phenyl-p-toly

Sonnenlichte ein schwer in Alkohol, leicht in Aether und Ligroïn lösliches *Product*, $C_{13}H_{10}Br_7$ oder $C_{13}H_{12}Br_7$, vom Schmelzpunkt 254°, welches in Nadeln krystallisirt. Dasselbe ist gleichzeitig ein Substitutions- und ein Additionsproduct. — *Endecabromphenyl-p-toluidin*, $C_{13}H_2Br_{11}N$, ergiebt sich durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf die Base bei 300 bis 310°. Es erscheint aus Anilin oder Ligroïn in weifsen, mikroskopischen Krystallen vom Schmelzpunkt 296°. Alkoholische Kalilauge eliminirt bei 150° einen Theil des Broms. — *Phenylmethylacridin* (*Mesophenyl-B_3-methylacridin*), $C_6H_4=[-C(C_6H_5)-, -N-]=C_6H_3(CH_3)$, resultirt bei 15stündigem Erhitzen von Phenyl-p-toluidin (10 g) mit Benzoësäure (14 g) und Chlorzink (30 g) auf 260°, Auskochen mit Alkohol, Eingiefsen des Filtrats in concentrirtes Ammoniak und Verdünnen mit Wasser, Auswaschen der Fällung mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus Benzol oder absolutem Alkohol in weifsen, sehr wenig in Wasser, dagegen in Aether u. s. w. löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 135 bis 136°, deren verdünnte Lösungen grünlichblau fluoresciren. Das *Chlorhydrat* bildet gelbliche, leicht in heifsem Wasser oder Alkohol lösliche Nadeln. Beim Versetzen einer Lösung dieses Salzes mit Natriumdisulfit fällt das *Sulfit*, $(C_{20}H_{15}N)_2 . H_2SO_3$, als kaum in Wasser lösliche, orangegelbe Masse nieder, die aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Das *Pikrat*, $C_{20}H_{15}N . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, fällt aus alkoholischer Flüssigkeit in rothen Nadeln aus, welche schwer von kaltem, leichter von heifsem Alkohol und kaum von Wasser aufgenommen werden. Das in Wasser schwer lösliche *Jodhydrat*, $C_{20}H_{15}N . HJ$, läfst sich aus heifsem Alkohol umkrystallisiren. Bei zehnstündigem Erhitzen des Phenylmethylacridins (1 Thl.) mit Kaliumdichromat (4 Thln.), Schwefelsäure (5,5 Thln.) und Wasser (11 Thln.) auf dem Wasserbade entsteht eine *Phenylacridinmonocarbonsäure*, $C_6H_4=[-C(C_6H_5)-, -N-]=C_6H_3(CO_2H)$, welche aus der abgeschiedenen Fällung durch Lösen in Natronlauge, Ausfällen mit Essigsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol rein gewonnen wurde. Die Säure ist in Alkalicarbonaten löslich und schmilzt bei 252 bis 255° unter beginnender Ver-

kohlung. Das *Silbersalz*, $C_{20}H_{12}NO_2Ag$, bildet gelbe, aus
umkrystallisirbare Blätter. Das *Baryumsalz*, $(C_{20}H_{12}N$
scheidet sich aus heifsem Wasser als krystallinisches Pu
Beim Erhitzen der Säure mit Natronkalk resultirt *Ph*
din [1]). — *Dimethylacridin*, $C_6H_4=[-C(CH_3)-, -N-]=C_6$
entsteht bei 18stündigem Erhitzen von Phenyl-p-toluidi
mit Eisessig (6,6 g) und Chlorzink (18 bis 19 g) auf 220
Die Lösung des Productes in warmer, ziemlich conc
Schwefelsäure wird mit Wasser gefällt, der Niederschlag
saurem Wasser ausgezogen, die Lösung mit Ammoniak vers
die ausfallende Base, nach häufig wiederholtem Fällen, aus
umkrystallisirt. Das Dimethylacridin bildet gelbliche,
bis 123° schmelzende, kaum in Wasser, leicht in Alko
Benzol, etwas schwerer in Aether lösliche, mit Wasser
flüchtige Nadeln oder Prismen. Sein *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{1}$
stellt gelbe, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln vor.
hydrat, $C_{15}H_{13}N.HJ$, ist schwer in Wasser löslich und
aus Alkohol in orangerothen Nadeln. Das *Pikrat*,
$.C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, resultirt aus Alkohol in braunen Kr
Das rothbraune *Sulfit* ist in Wasser fast unlöslich. — Mit
säure oder Chloroform erzeugt das Phenyl-p-toluidin ans
ein und dasselbe *Acridinderivat* vom Schmelzpunkt 110
welches sehr dem Acridin ähnelt, in geringer Ausbeute.

R. Jahoda [2]) hat das von Gräbe [3]), Goldschmiedt [4]) u
selbst erhaltene *Dinitropyren* mit Zinn und Salzsäure reduci
ein *Diamidopyren*, $C_{16}H_8(NH_2)_2$, resultirte. Das *Chlorhydra*
$(NH_2.HCl)_2$, des letzteren krystallisirt in feinen, gelben
deren wässerige Lösung sich, unter Bildung dunkler Schmie
fort dunkel färbt. Als die Lösung, nach Zusatz von Soda, mi
ausgezogen, letzterer mit Schwefelsäure enthaltendem
geschüttelt, die wässerige Schicht, in welcher das Sulfat
suspendirt war, wieder mit Soda versetzt, mit Aether

---

[1]) JB. f. 1883, 679; f. 1884, 767. — [2]) Monatsh. Chem. 8, 449.
f. 1870, 576. — [4]) JB. f. 1881, 400. — [5]) Dieser JB. weiter unten:
S. 1053.

schüttelt, dieser Auszug von Schmieren abgezogen und diese Behandlungsweise so lange wiederholt wurde, bis jene in Aether unlöslichen Schmieren nicht mehr auftraten, resultirte das *Sulfat*, $C_{16}H_8(NH_2)_2 . H_2SO_4$, als völlig weifse, in Wasser und Alkohol gänzlich unlösliche Masse, deren Schmelzpunkt wegen der grofsen Zersetzlichkeit des Salzes nicht bestimmt werden konnte. Die frisch gefällte Base war schön gelb gefärbt, verharzte aber sehr leicht, ebenso wie alle ihre *Salze*. In verdünnter, alkoholischer oder ätherischer Lösung zeigt das Diamidopyren eine prachtvolle, blaue Fluorescenz.

C. Matzudaira[1]) hat das *Dibenzylanilin*, $C_6H_5N(C_7H_7)_2$, und Derivate desselben untersucht. Die Base bildet farblose, bei 67° schmelzende, sehr leicht in Aether, Benzol, heifsem Alkohol und Eisessig, nicht in Wasser lösliche Nadeln. Sie siedet unter theilweiser Zersetzung oberhalb 300°. Alle *Salze* werden von Wasser zerlegt. Zur Darstellung des Dibenzylanilins wurde ein Gemisch von Benzylchlorid (150 Thln.), Anilin (54 Thln.) und Natriumhydrat (30 Thln.) etwa drei Wochen lang auf dem Wasserbade erhitzt, die nach dem Erkalten resultirende, feste Masse abgeprefst, mit Wasserdampf behandelt und nach dem Waschen des Rückstandes aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Das *Chlorhydrat*, $C_6H_5N(C_7H_7)_2 . HCl . H_2O$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Prismen, das *Chloroplatinat*, $[C_6H_5N(C_7H_7)_2 . HCl]_2 . PtCl_4$, in dünnen, orangegelben Schuppen. Das *Pikrat*, $C_6H_5N(C_7H_7)_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, fällt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln nieder, welche bei 131 bis 132° unter Zersetzung schmelzen. — *p-Mononitrodibenzylanilin*, $C_6H_4(NO_2)N(C_7H_7)_2$, scheidet sich beim Versetzen einer abgekühlten Lösung von Dibenzylanilin in 25 bis 30 Thln. Eisessig mit der berechneten Menge rauchender Salpetersäure allmählich in grünlichgelben Nadeln aus. Die aus heifsem Alkohol umkrystallisirte Substanz schmilzt bei 130°. Sie löst sich sehr leicht in Aether und Benzol, schwerer in Eisessig und bildet mit Säuren keine *Salze*. Gegen siedende Natronlauge oder Salzsäure ist sie völlig beständig.

---

[1]) Ber. 1887, 1611.

Das aus ihr mit Hülfe von Zinn und Salzsäure in der Wärm
vorgehende *p-Monoamidibenzylanilin*, $C_6H_4(NH_2)N(C_7H_7)_2$, s
sich in Form des *Chlorhydrats* aus, wenn das Reductionsp
in kaltes Wasser gegossen wird. Das Salz resultirt in glänz
farblosen Schuppen; es oxydirt sich sehr leicht unter Rothfä
Die aus Alkohol umkrystallisirte freie Base stellt glänzende
lose, an der Luft braun werdende, schwer in kaltem, le
heifsem Alkohol und in Aether lösliche Nadeln vom Sc
punkt 89 bis 90° vor. Von verdünnter Salzsäure wird sie
aufgenommen, von der concentrirten Säure bei 170 bis
p-Phenylendiamin und Benzylchlorid zerlegt. Eisenchlorid b
damit schon in der Kälte eine intensive Rothfärbung, die n
lich beim Erwärmen rasch in ein dunkles Gelb üb
Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid zusammen erzeugen
blauen, in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag. Ein
platinat konnte nicht erhalten werden. Mit Benzaldehyd
die Base schon in der Kälte die *Verbindung* C_6H_5–
–$NHC_6H_4N(C_7H_7)_2$ als gelbe, nicht in Alkohol, schwer in
leicht in Benzol lösliche Masse vom Schmelzpunkt 130°,
durch verdünnte Salzsäure wieder in die Componenten ge
wird. — *p-Nitrosodibenzylanilin*, $C_6H_4(NO)N(C_7H_7)_2$, wurde
Mischen von Dibenzylanilin (50 Thln.) mit concentrirter Sa
(45 Thln.), Lösen in salzsäurehaltigem Alkohol und Ei
von Amylnitrit (50 Thln.) unter starker Abkühlung, Ein
nach einigen Stunden in kaltes Wasser, Uebersättige
Soda und Umkrystallisiren der stahlblauen, harzigen Fällu
Schwefelkohlenstoff in dünnen Plättchen erhalten. Dies
im durchfallenden Lichte grün, im reflectirten stahlblau, s
zen bei 91 bis 92° und werden ziemlich schwer von A
sehr leicht von Aether und Schwefelkohlenstoff, sehr schw
Salzsäure aufgenommen. Bei der Reduction mit Zinn un
säure in der Kälte entsteht daraus p-Amidodibenzylanilin.

Ch. Ris[1]) stellte weitere[2]) Derivate des *β-Dinaphty*

---

[1]) Ber. 1887, 2618. — [2]) JB. f. 1883, 743; f. 1884, 775, 791;
882, 883.

dar. Die reine Base siedete bei 455°, während Schwefel bei 432° kochte. Nach Anbringung der Correctur (+16°) für den Siedepunkt des Schwefels ergiebt sich hiermit der corrigirte Kochpunkt der Base zu 471°. — Jodalkyle (1 Mol.) reagiren mit letzterer in normaler Weise; es wurde fünf Stunden lang auf 150° erhitzt. Die Reactionsproducte liefern beim Krystallisiren aus siedendem Alkohol direct die monoalkylirten Basen in farblosen Nadeln. — *Methyl-β-dinaphtylamin*, $(C_{10}H_7)_2NCH_3$, schmilzt bei 139 bis 140°, siedet unzersetzt, löst sich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Aether in der Kälte sehr schwer, in der Hitze dagegen ziemlich leicht. Namentlich die alkoholische Lösung fluorescirt stark blauviolett. Verdünnte Säuren nehmen die Base nicht auf. Aus einer Lösung der letzteren in Benzol scheidet Salzsäuregas das *Chlorhydrat* in Warzen ab, welche Wasser rasch zersetzt. Die gelbe Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure wird durch Spuren eines Nitrits oder Nitrats intensiv braun gefärbt. — *Aethyl-β-dinaphtylamin*, $(C_{10}H_7)_2NC_2H_5$, schmilzt bei 231° und gleicht der vorigen Base in den Löslichkeitsverhältnissen und im allgemeinen Verhalten. Das *Chlorhydrat* fällt krystallinisch nieder. — *β-Dinaphtylaminsäure-Methyläther*, $(C_{10}H_7)_2NCO_2CH_3$, entsteht bei zweieinhalbstündigem Erhitzen von β-Dinaphtylamin mit Chlorameisensäure-Methyläther (2 Thln.) auf 150 bis 160°. Er krystallisirt aus Benzol in weifsen, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslichen Warzen mit $^1/_2$ Mol. Krystallbenzol. Der Körper schmilzt bei 113 bis 114° und destillirt in höherer Temperatur fast unzersetzt. — *Tetrabrom-β-dinaphtylamin*, $C_{20}H_{11}Br_4N$, wurde durch Versetzen einer Eisessiglösung der secundären Base unter guter Kühlung mit 4 Mol. Brom und schliefsliches gelindes Erwärmen, Eingiefsen in Wasser und Umkrystallisiren der Fällung aus Benzol in weifsen, bei 245 bis 246° schmelzenden Nadeln gewonnen, welche in Aether und Ligroïn kaum, in Alkohol und Eisessig schwer löslich sind. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit grüner Farbe, welche durch Salpetersäure in Braunroth verwandelt wird. Concentrirte Kalilauge greift die Verbindung in der Hitze nicht an. — *Octobrom-β-dinaphtylamin*,

$C_{20}H_7Br_8N$, ergiebt sich in glatter Ausbeute durch allmä
Eintragen von β-Dinaphtylamin in ein Gemisch von Br
minium und mehr als 8 Mol. Brom, mehrstündiges Zer
der Masse mit Wasser, Waschen der Fällung mit Alka
und Auskochen mit Salzsäure, sowie Umkrystallisiren aus k
dem Cumol in weifsen, oberhalb 30° schmelzenden Näd
Es löst sich kaum in Aether und Ligroïn, schwer in
Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in siedendem
und leicht in kochendem Nitrobenzol. Concentrirte Sc
säure spaltet in der Hitze Brom und Bromwasserstoff ab.
gebromte Derivate liefsen sich nicht darstellen. — *Nitr
dinaphtylamin*, $(C_{10}H_7)_2N(NO)$, resultirt, wenn man β-Din
amin mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure misc
berechnete Menge Natriumnitrit in concentrirter, wässerig
sung allmählich hinzufügt, mit Eis kühlt und die ausf
Masse aus kaltem Benzol krystallisirt. Die erhaltenen
schmelzen bei 139 bis 140° nach vorhergegangener Braunf
Sie sind ziemlich schwer in Alkohol und Aether, leicht in
löslich. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt den Körp
Dinitro-β-dinaphtylamin [1]), $C_{20}H_{13}(NO_2)_2N$, wurde durch
der Base (1 Thl.) in Eisessig, langsamen Zusatz gewöh
concentrirter Salpetersäure (1 Thl.) und Stehenlassen e
Es löst sich sehr schwer in Alkohol und Aether, etwas
in heifsem Benzol, leicht in siedendem Cumol. Die kirs
Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird in der Wärme
und auf Zusatz von etwas Salpetersäure dunkelbraun. —
nitro-β-dinaphtylamin [2]), ergiebt sich durch langsames Ve
einer Eisessiglösung der Base mit 3 Thln. mit etwas
vermischter concentrirter Salpetersäure. Die Verbindun
sich mit gelbbrauner Farbe schwer in concentrirter,
Schwefelsäure. — *Hexanitro-β-dinaphtylamin*, $C_{20}H_9(N$
scheint beim kurzen Erwärmen des Tetranitroderivats m
überschüssiger, rauchender Salpetersäure gebildet zu
Die durch Wasser abgeschiedenen hellgelben Flocken löst

[1]) JB. f. 1884, 791. — [2]) Ebendaselbst.

kaum in warmem Aether, Benzol, Cumol und Nitrobenzol, ziemlich leicht in Eisessig und sehr leicht in Alkohol. Ein krystallisirtes Product liefs sich nicht gewinnen. Kaustische oder kohlensaure Alkalien lösen die Flocken leicht auf; Säuren fällen alsdann eine bräunliche Masse. Eine Analyse der Substanz war nicht ausführbar. Die meisten Metallsalze erzeugen mit der Lösung des Kaliumsalzes braune, flockige Niederschläge. Aus der Auflösung des Nitrokörpers in möglichst wenig Kaliumcarbonatlösung wurde bei fractionirter Fällung mit Weingeist ein *Kaliumsalz*, $C_{20}H_8(NO_2)_6NK$, erhalten. Ein *Baryumsalz*, von der annähernden Zusammensetzung $C_{20}H_7(NO_2)_6NBa$, liefs sich aus einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes durch Chlorbaryum in braunen, amorphen Flocken abscheiden. Beim Erhitzen zersetzen sich die Salze lebhaft. — *Benzoyl-o-mononitro-β-dinaphtylamin*, $C_{27}H_{18}(NO_2)NO$, resultirt durch Versetzen einer Lösung von Benzoyl-β-dinaphtylamin [1]) in kaltem Eisessig mit einer Mischung von gewöhnlicher, concentrirter Salpetersäure und etwas rauchender Salpetersäure sowie schliefsliches kurzes Erwärmen auf 50 bis 60°. Die durch Wasser ausgefällte Substanz erschien aus warmem Benzol in gelben Prismen, aus Alkohol in Warzen. Letztere schmolzen bei 168°, erstere unter Benzolabgabe bei 95°. Ein *Mononitro-β-dinaphtylamin* konnte durch Kochen des Benzoylderivates mit alkoholischer Kalilauge nicht dargestellt werden. — Wenn man das Benzoylderivat in Eisessiglösung mit überschüssigem Zinn und concentrirter Salzsäure bis zur Entfärbung der Lösung erwärmt, darauf mit Wasser fällt und den Niederschlag aus Aether und Benzol krystallisirt, so ergiebt sich *Benzenylnaphtylnaphtylenamidin*, $C_{10}H_6=[-N=C(C_6H_5)-N(C_{10}H_7)-]$, in feinen, bei 113 bis 114° schmelzenden Nadeln, welche 1 Mol. Benzol enthalten. Aus Aether und Alkohol krystallisirt die Anhydrobase in rosettenförmig gruppirten Nadeln bis Prismen vom Schmelzpunkt 163°. Sie läfst sich fast unzersetzt destilliren und auch sublimiren. Aus ihrer Lösung in Benzol fällt Salzsäuregas feine Nädelchen eines leicht zersetzlichen *Chlorhydrats*, welches mit Wasser dissociirt.

[1]) JB. f. 1884, 775.

O. Fischer und A. Fränkel[1]) machten Mittheilunge
o-Amidotriphenylmethan. Das *Dimethylamidotriphenylmethan*
das *Amidotriphenylmethan* [3]), welche früher durch Einwirku
Benzhydrol auf Dimethylanilin resp. Anilin erhalten worden
wurden jetzt als o-Verbindungen erkannt, indem das au
o-Amidotriphenylmethan nach Sandmeyer's Methode[4])
gehende *Cyantriphenylmethan* bei der Verseifung die *Tri*
methan-o-monocarbonsäure liefert, welche Baeyer[5]) aus
phenon erhalten hatte. — Um jenes Cyantriphenylmeth
gewinnen, wurde eine heifse Lösung von Kupfervitriol (1
Wasser (60 g) mit Cyankalium (12 g) versetzt, sodann das
auf etwa 90° erhitzt und allmählich die Lösung des sal
Diazotriphenylmethans eingetragen. Durch schliefsliches Au
mit Aether, Verseifen der schwer zu reinigenden Cyanverb
mit concentrirtem, alkoholischem Kali, Verjagen des A
Lösen des Rückstandes in Wasser, Ansäuern u. s. w. erga
die Triphenylmethan-o-carbonsäure, $C_{20}H_{16}O_2$, deren S
punkt zu 162° constatirt wurde, während v. Baeyer (a
155 bis 157° und v. Pechmann[6]) 150° angegeben hatten.
der Schmelzpunkt der nach v. Baeyer aus Phtalopheno
vorgehenden Säure erhöht sich bei wiederholtem Krysta
aus verdünntem Alkohol auf 161 bis 162°. — *o-Oxytri*
methan, $C_{19}H_{16}O$, wird durch Diazotirung der Amidoverb
und Kochen der durch Einleiten von Luft, von übersch
salpetriger Säure befreiten Flüssigkeit im Kohlensäurestr
halten. Der resultirende Niederschlag wurde in Alkalilauge
durch Säure wieder abgeschieden, in Aether aufgenomme
aus alkoholischer Lösung durch vorsichtigen Wasserzusatz
abgeschieden. Das Phenol stellt gelbliche, bei 118° schm
Nädelchen vor. — *Acetylamidotriphenylmethan*, $C_{21}H_{19}N$
stallisirt aus Alkohol in weifsen, bei 168 bis 169° schmel
leicht auch in Eisessig und Benzol löslichen Nadeln. -

---

[1]) Ann. Chem. 241, 362. — [2]) JB. f. 1878, 453; f. 1880, 559. —
f. 1880, 559. — [4]) JB. f. 1884, 467 f. — [5]) JB. f. 1880, 670. — [6])
JB. f. 1881, 841 citirte Abhandlung.

Thioharnstoff, $C_{39}H_{32}N_2S$, des *Amidotriphenylmethans* wurde durch zweitägiges Erhitzen der Base in alkoholischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff, Verdampfen der Flüssigkeit und Krystallisiren des Rückstandes aus Alkohol in weifsen, bei 123° schmelzenden, unzersetzt destillirbaren, leicht in heifsem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslichen Nadeln gewonnen. — Dieselben berichteten Näheres [1]) über *Diphenylchinolylmethan*. Aus alkoholischer Lösung des letzteren fällt Schwefelsäure ein in kaltem Wasser und Alkohol unlösliches, in weifsen Blättchen krystallisirendes *Sulfat*. Das auch in heifsem Alkohol schwer lösliche *Pikrat* bildet gelbe Schüppchen. Die Lösung der Base in kalter rauchender Salpetersäure scheidet auf Wasserzusatz gelblichweifse Flocken ab, welche beim Umkrystallisiren aus Eisessig gelbliche, bei 213° unter Zersetzung schmelzende Nädelchen liefern. Dieser *Nitrokörper* giebt bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig eine durch Alkali fällbare *Amidoverbindung*, welche bei schwacher Oxydation in alkoholischer Lösung eine violette Färbung liefert.

C. Ullmann [2]) hat Seine [3]) Versuche über Derivate des Triphenylmethans jetzt in extenso veröffentlicht. — *Benzylidenanilin* [4]) gab, entgegen Schiff's [4]) Angaben, beim Erhitzen für sich auf 180 bis 200° nicht die von Letzterem beschriebene *Base*, deren Salze in Wasser schwer löslich sein sollten, sondern es wurde stets das Benzylidenanilin zurückgewonnen. Als letzteres mit trockenem *salzsaurem Anilin* (1 Mol.) in geschlossenem Rohre acht Stunden auf 110 bis 120° erhitzt wurde, entstand, wie schon früher [3]) angegeben worden war, *Diamidotriphenylmethan*. Letzteres bildete sich auch [3]) bei achtstündigem Erhitzen von *Benzaldehyd*, *Anilin* und salzsaurem Anilin (je 1 Mol.) auf 110 bis 120°. — *Diamidodi-o-tolylphenylmethan*, $CH\equiv[-C_6H_5,=(C_7H_6NH_2)_2]$, entsteht in gleicher Weise aus *Benzaldehyd*, *o-Toluidin* und dessen Chlorhydrat (je 1 Mol.). Die Reingewinnung der Base geschah, ähnlich wie diejenige der Triphenylbase, durch Lösen des Roh-

[1]) JB. f. 1886, 959. — [2]) J. pr. Chem. [2] 36, 246. — [3]) JB. f. 1885, 929. — [4]) H. Schiff, JB. f. 1864, 414 (dort *Ditoluidendiphenamin* genannt).

products in warmer, verdünnter Schwefelsäure, Behandel
Wasserdampf, Fällen mit Natronlauge, abermaliges Dest
mit Dampf, Lösen des hinterbliebenen Harzes in einem ge
Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure, Versetzen m
Wasser und Eingiefsen des Filtrats in Ammoniak. Die in
Flocken ausfallende Base liefs sich nicht gut krystallisirt er
Sie bildete nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome b
bis 120° ein sprödes, braunes Glas (Ausbeute circa 60 Pr
theoretischen). In alkoholischer Lösung giebt die Bas
Chloranil einen blauvioletten *Farbstoff*. Sie wird an de
rasch blau, sintert unterhalb 100° zusammen, zeigt kein
stimmten Schmelzpunkt, löst sich nicht in Wasser, sch
Ligroïn und Aether, leicht in Alkohol und Benzol, sowie i
dünnten Mineralsäuren. Das *Chloroplatinat*, ($C_{21}H_{22}N_2$.
. $PtCl_4$, resultirt aus stark salzsaurer Lösung als krystalli
grünlichweifse, schwer in Wasser, ziemlich leicht in Alkoh
liche Fällung, die an der Luft rasch dunkelgrün wird un
hygroskopisch ist. — *Diamidodi-p-tolylphenylmethan* re
(Ausbeute etwa 10 Proc. der theoretischen) analog der v
Base bei Ersatz des *o*- durch *p-Toluidin*. Es krystallisir
Versetzen seiner Lösung in Benzol mit Ligroïn in conce
gruppirten, weifsen, bei 185 bis 186° schmelzenden Pr
welche $^1/_2$ Mol. Benzol enthalten, aus Alkohol in farblosen
chen vom gleichen Schmelzpunkte. Die Base läfst sich in k
Mengen fast unzersetzt sublimiren und unter schwache
setzung bei 427 bis 433° (corr.) destilliren. Sie ist in
und Ligroïn kaum, in Aether und warmem Alkohol mäfsig
in warmem Benzol ziemlich leicht und in Chloroform leic
lich. Mit Chloranil liefert sie in alkoholischer Lösung
Blaufärbung, ohne dafs aber ein eigentlicher *Farbstoff* z
stehen scheint. Das *Chlorhydrat*, $C_{21}H_{22}N_2 . 2HCl$, wird
concentrirte Salzsäure in gelblichen Prismen gefällt, welche
lich leicht in warmem Alkohol, leicht in heifser, verdünnte
säure, schwer in kaltem Wasser löslich sind und durch
Wasser zersetzt zu werden scheinen. Das *Chloroplatinat*, C_2
. $2HCl$. $PtCl_4$, fällt als gelbes, krystallinisches Pulver

welches schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist. Das *Sulfat*, $C_{21}H_{22}N_2 . H_2SO_4$, krystallisirt in weifsen, schwer löslichen Blättchen. Es ist schwer in kaltem Wasser, leichter in warmem Alkohol löslich und wird durch heifses Wasser zersetzt. Das *Pikrat*, $C_{21}H_{22}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, krystallisirt aus heifsem Benzol in gelben Nädelchen mit 1 Mol. Krystall-Benzol. Es wird schon von kaltem Wasser zersetzt, und ist leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem Benzol löslich. Die *Acetylverbindung*, $C_{21}H_{18}(NHC_2H_3O)_2$, erscheint aus Alkohol in farblosen, bei 217 bis 218° schmelzenden Prismen, die nicht von Wasser, schwer von Aether, leicht von Alkohol aufgenommen werden. Das *Benzoylderivat*, $C_{21}H_{18}(NHC_7H_5O)_2$, krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 196°. Es ist nicht in Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol oder Aether löslich. *Dijoddi-p-tolylphenylmethan*, $CH\equiv[-C_6H_5, =(C_7H_6J)_2]$, wurde durch Lösen der Amidoverbindung in überschüssiger, heifser, verdünnter Schwefelsäure, Fällen des Sulfats in der Kälte mit Wasser, Versetzen mit Natriumnitrit, Eingiefsen in stark überschüssige Jodwasserstoffsäure, Erwärmen nach mehrstündigem Stehen, Behandeln der ausgefallenen Masse mit unterschwefligsaurem Natrium und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol in schwach rothen, bei 167 bis 168° schmelzenden Prismen gewonnen. Der Körper ist sehr beständig. Durch Alkohol und Natriumamalgam wird er kaum angegriffen. In Wasser ist er nicht, in warmem Alkohol ziemlich schwer, in Aether ziemlich leicht löslich. *Diamidodi-p-tolylphenylmethan* entsteht auch durch Erhitzen von Benzaldehyd (20 g) mit p-Toluidin (40 g) und concentrirter Salzsäure (48 g), sowie von salzsaurem p-Toluidin (14 g) mit Chlorzink (13 bis 14 g) und Benzaldehyd (16 g) unter Wasserzusatz auf 110 bis 120°. In letzterem Falle war die Ausbeute sehr gering. Bei der Destillation des Diamidodi-p-tolylphenylmethans mit Zinkstaub ging zuerst p-Toluidin und später ein in gelblichen Nädelchen erstarrendes *Methylacridin*, $C_6H_4=[-CH-, -N-]=C_6H_3CH_3$, über. Letzteres schmolz nach dem Aufnehmen in Aether und Umkrystallisiren aus stark ver-

dünntem Alkohol bei 131,5°. Seine schwefelsaure Lösung fl
cirt nach Zusatz von Wasser schön blaugrün. Zinkstaul
stört beim Erwärmen diese Fluorescenz. Die Base ist s
in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol,
lich leicht in heifsem Ligroïn löslich. — Nachdem man be
Darstellung des Diamidodi-p-tolylphenylmethan aus Benzal
p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin (siehe S. 972) das
tionsproduct mit Schwefelsäure und Wasserdampf beh
hat, scheidet sich beim Erkalten ein dickes, braunes O
Dieses wurde mit Säure extrahirt, mit Natronlauge gekoch
das beim Erkalten resultirende olivengrüne, spröde Harz des
wobei von 200 bis 250° eine gelbbraune Flüssigkeit und
ein krystallinisch erstarrendes, braunes Oel überging. Let
gab durch Umkrystallisiren aus Alkohol gelbliche, bei 17
178° schmelzende Nadeln und Prismen einer *Verbindung* C_{21}
Diese ist nicht in Wasser, mäfsig leicht in Aether und h
Alkohol, leicht in Benzol löslich. Natronlauge oder verd
Säuren greifen sie nicht an, während durch heifse, ziemlich
centrirte Salzsäure Auflösung erfolgt. Aus dieser Lösung
beim Erkalten kleine, sehr feine Nädelchen aus. In der
erzeugt Platinchlorid mit der Lösung einen orangegelben N
schlag eines unlöslichen *Chloroplatinats*, $(C_{21}H_{16}N_2 . HCl)_2$.
. $(2 H_2O?)$. Natriumnitrit greift die Verbindung $C_{21}H_{16}$
saurer Lösung selbst in der Hitze nicht an. — Dem *Diam*
p-tolylphenylmethan kommt wahrscheinlich die Formel $(C_6H_5$
$=[-C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[4]}]_2$ zu.

A. Bischler[1]) erhielt *α-p-Mononitrophenyldi-p-amid*
methan, $CH{\equiv}[=(C_7H_6NH_2)_2, -C_6H_4NO_2]$, durch sechsstündige
hitzen von *p-Toluidin* (14 Thln.) mit concentrirter Salz
(16 Thln.), *p-Mononitrobenzaldehyd* (10 Thln.) und etwas Al
auf dem Wasserbade, Erwärmen der Reactionsmasse mit
dünnter Schwefelsäure, Destillation des Filtrats mit Alkal
Wasserdampf, sowie wiederholtes Umkrystallisiren des zu
bleibenden Harzes aus Benzol. Der Körper resultirte in we

[1]) Ber. 1887, 3302.

büschelig gruppirten, bei etwa 170 bis 172° schmelzenden Nädelchen von der Zusammensetzung $3\,C_{21}H_{21}N_3O_2 . C_6H_6$, welche das Krystallbenzol bei 110 bis 120° völlig verloren. In heifsem Alkohol und Aether ist die Base schwer löslich, ebenso in kaltem Benzol. Die *Salze* krystallisiren schwer und werden durch Wasser zersetzt. Das *Chloroplatinat*, $C_{21}H_{21}N_3O_2 . 2\,HCl . PtCl_4$, krystallisirt aus salzsaurer Lösung in gelblichen Körnern und löst sich ziemlich leicht in warmem Alkohol. Durch viel Wasser wird dieses Salz zersetzt. — *β-p-Mononitrophenyldi-p-amidotolylmethan*, $C_{21}H_{21}N_3O_2$, ergab sich durch zweitägiges Stehenlassen eines Gemisches von *p-Mononitrobenzaldehyd* mit 5 Thln. *p-Toluidin* und concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, Eingiefsen in warmes Wasser, Destillation des Filtrats mit Alkali und Wasserdampf, sowie Umkrystallisiren der hinterbleibenden festen Masse aus Alkohol. Es bildete gelbe, bei 126 bis 127° schmelzende, leicht schon in kaltem Benzol, warmem Alkohol, kaltem Schwefelkohlenstoff und warmem Aether, schwer in Ligroïn lösliche Nadeln. Die *Salze* lassen sich krystallisirt erhalten. Sie werden durch Wasser zersetzt. Das *Chlorhydrat*, $C_{21}H_{21}N_3O_2 . 2\,HCl$, krystallisirt aus warmer, verdünnter Salzsäure in gelblichen Nadeln, das *Chloroplatinat*, $C_{21}H_{21}N_3O_2 . 2\,HCl . PtCl_4$, in gelben, merklich in warmem Wasser löslichen Blättern.

E. Bamberger und R. Müller[1]) machten Mittheilungen über die von Suida[2]) aus *Carbazol* und Oxalsäure erhaltene blaue Verbindung (*Carbazolblau*) $C_{13}H_9NO$, welche Dieser als *Anhydro-o-amidophenylbenzoësäure* ansah, und welche in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie[3]) als *Carbonylcarbazol* bezeichnet wurde. Nach Ihnen ist das Carbazolblau ein *Triphenylmethanfarbstoff*, $C_{37}H_{25}N_3O$. Sie stellten dasselbe nach dem Verfahren von Suida, aber unter Anwendung wasserfreier Oxalsäure und unter öfterer Wiederholung der Behandlung der Reactionsmasse mit Benzol und Alkohol dar. Schliefslich wurde die alkoholische Lösung mit etwas Salzsäure versetzt, in viel Wasser gegossen und die Fällung mit kochendem Wasser aus-

---

[1]) Ber. 1887, 1903. — [2]) JB. f. 1879, 442. — [3]) Erste Auflage S. 1236.

gewaschen. Die blauviolette Farbe des so resultirenden Pro
ist nach Ansicht Derselben nur eine oberflächliche und durc
unreinigungen verursacht. Wenn man die alkoholische I
des Carbazolblau's in Gegenwart von etwas Eisessig in der V
mit Zinkstaub und Salzsäure reducirt und die farblose I
in verdünnte Natronlauge gießt, so fällt die *Leukobase* in v
Flocken aus. Aus der schön blauviolett fluorescirenden I
der letzteren in Aether resultirt die Base in mikroskop
Nädelchen. Oxydationsmittel führen sie in saurer Lösung
in den Farbstoff über. Letzterer liefert beim Erhitzen fü
oder mit Zinkstaub Carbazol. — Mit *Hexachlorkohlenstoff*
das *Carbazol* einen in allen Reactionen mit dem Carbaz
übereinstimmenden Farbstoff, der aber röthere Nuance zei

C. Graebe [1]) besprach das *Auramin*, welches mit Hül
Tetramethyldiamidobenzophenons [2]) dargestellt wird. Das le
und das zu seiner Darstellung aus Dimethylanilin die
Kohlenoxychlorid (Phosgen) sind zuerst von A. Kern im
1883 im Großen bereitet worden, ebenso wie das soger
Krystallviolett oder *salzsaure Hexamethylrosanilin* [3]). Um le
zu erhalten, wurde zunächst jenes Keton zu Tetramethyldia
benzhydrol reducirt, welches bei der Condensation mit Dim
anilin die Leukobase des Krystallvioletts lieferte [4]). Ferner f
Kern und Caro, daß man *violette Farbstoffe* direct aus Pl
mit Dimethylanilin und ähnlichen Basen darstellen kann [5]),
daß Tetramethyldiamidobenzophenon mit aromatischen
bei Gegenwart von Trichlorphosphor, Phosphoroxychlorid,
kohlenoxyd oder anderen Chloriden Farbstoffe der Rosanili
liefert [6]). Einige Zeit nachher wurden die *Auramine* von
und Caro aus tetraalkylirten Diamidobenzophenonen gewonne
Graebe und Schudel haben nun das aus Tetramethyldia
benzophenon durch Erhitzen mit Chlorzink und Salmiak au
bis 160° entstehende rein *gelbe Auramin* [7]) (Marke (

---

1) Monit. scientif. [4] 1, 600. — 2) JB. f. 1876, 494. — 3) A. W
mann, JB. f. 1885, 927. — 4) Vgl. auch Badische Anilin- und Soda
JB. f. 1884, 1866. — 5) Vgl. JB. f. 1883, 1798. — 6) Vgl. JB. f. 188
— 7) Vgl. daselbst, S. 1863.

Badischen Anilin- und Sodafabrik) einer näheren Untersuchung unterworfen. Dasselbe ist das *Chlorhydrat*, $C_{17}H_{21}N_3 . HCl . H_2O$, einer farblosen Base. Es ist sehr leicht in heifsem, viel schwerer in kaltem Wasser löslich und krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in gelben Blättchen. In alkoholischer Lösung liefert die Base beim Einleiten von Salzsäuregas das weitere Chlorhydrat, $C_{17}H_{21}N_3 . 2HCl$. Das freie *Auramin*, $C(=NH)=[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, ist fast nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich und schmilzt bei 136°. Das *Jodhydrat*, $C_{17}H_{21}N_3 . HJ$, ist gelb und ebenso wie das bei 200 bis 210° schmelzende *Rhodanat*, $C_{17}H_{21}N_3 . CNSH$, in Wasser fast unlöslich. Beim Erhitzen des Auramins mit Salzsäure entsteht wieder Tetramethyldiamidobenzophenon, gemäfs der Reaction: $C(=NH)=[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + H_2O + 3HCl = CO=[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2 . 2HCl + NH_4Cl$, während die Bildung des Auramins nach der Gleichung $CO=[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + NH_4Cl = H_2O + C(=NH)=[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2 . HCl$ stattfindet. — Wenn das Auramin in kalter, alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam reducirt wird, so scheidet sich *Tetramethyltriamidobenzophenon*, $CH(NH_2)=[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, welches für das Auramin sehr charakteristisch ist, in farblosen Säulen aus. Es ist sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heifsem Alkohol löslich und schmilzt bei 135°. Die Lösungen in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure sind farblos. Concentrirte Essigsäure löst die Base mit intensiv blauer Farbe, verdünnte mit hellerer, beim Kochen dunkler und beim Erkalten rasch wieder heller werdender Farbe. — Ein Nitroso- und ein Acetylderivat des Auramins konnten nicht gewonnen werden.

Derselbe [1]) machte weitere Mittheilungen über *Auramin*. Den Schmelzpunkt des *Tetramethyldiamidobenzophenons* fand Er zu 174°, während Fehrmann [2]) 172 bis 172,5° angegeben hatte. Die Base siedet unter partieller Zersetzung oberhalb 360°. — Im Allgemeinen bestätigt Graebe Seine [3]) früheren Angaben und diejenigen von Fehrmann [2]) über das gewöhnliche Auramin.

---

[1]) Ber. 1887, 3260. — [2]) Dieser JB. S. 978. — [3]) Siehe die vorige Abhandlung.

Das krystallisirte freie Auramin ist farblos, wird aber sch
Exsiccator rasch gelb; nicht minder sind die alkoholische
sungen gelb gefärbt. Die Base löst sich auch leicht in A
Das *Chlorhydrat* schmilzt bei 267°, das *Jodhydrat* bei 26
268°. Das bei der Reduction des Auramins mit Natrium
Alkohol erhaltene *Tetramethyltriamidobenzophenon* [1]), welche
selbe auch *Leukauramin* nennt, wird von heifsem Phen
blauer Farbe von Wasser nicht aufgenommen. Bei vorsic
Oxydation geht es wieder in Auramin über. — Das mit
von Schwefelwasserstoff aus Auramin erhaltene *Tetrameth*
midothiobenzophenon schmolz, im Unterschiede zu Fehrma
und gemäfs Baither's [3]) Angaben, bei 202°.

W. Fehrmann [4]) hat, ebenso wie zuvor Graebe [5]), die
amine untersucht. — Zunächst machte Derselbe aber nä
Mittheilungen über das *Tetramethyldiamidobenzophenon*
$=[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. Dieses krystallisirt aus warmem Alko
silberglänzenden, rein weifsen Blättchen vom Schmelzpunk
bis 172,5°, während Michler [6]) 179° und Baither [7]) 17
gegeben hatte. Die Verbindung ist nicht in Wasser, sehr
in Aether, mäfsig leicht in Alkohol und sehr leicht in wa
Benzol löslich. Das *Chlorhydrat*, $C_{17}H_{20}N_2O.2HCl$, fäl
einer Lösung der Base in Benzol beim Einleiten von troc
Salzsäuregas nieder. Es krystallisirt aus heifsem Alko
radial gruppirten, weifsen Prismen und wird durch viel W
zerlegt. Das *Chloroplatinat*, $C_{17}H_{20}N_2O.2HCl.PtCl_4$, wi
salzsaurer, alkoholischer Flüssigkeit als anfangs flockiger,
körnig-krystallinisch werdender, hellgelber Niederschlag er
welcher nicht in Wasser und schwer in Alkohol löslich is
Pikrat, $C_{17}H_{20}N_2O.C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, fällt aus alkoholischer F
keit nieder und erscheint aus heifsem Alkohol in purpur
radial gruppirten Prismen. Es ist nicht in kaltem, sehr
in heifsem Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol

---

[1]) Siehe die vorige Abhandlung. — [2]) Fehrmann, siehe
S. 981. — [3]) Dieser JB.: Ketone (Tetramethyldiamidothiobenzophen
[4]) Ber. 1887, 2844. — [5]) Dieser JB. S. 976. — [6]) JB. f. 1876,
[7]) Dieser JB.: Ketone (Tetramethyldiamidothiobenzophenon).

und schmilzt bei 156 bis 157°. — Das *salzsaure Auramin* stellte Derselbe durch anderthalb- bis zweistündiges Erhitzen gleicher Theile *Tetramethyldiamidobenzophenon*, Salmiak und Chlorzink auf 150 bis 160°[1]), Waschen der gepulverten Masse mit wenig salzsäurehaltigem Wasser, Lösen des Rückstandes in heifsem Wasser, Ausfällen des gelben Filtrats mit Kochsalz und Umkrystallisiren aus Wasser von 60 bis 70° Wärme dar. Der *Farbstoff* resultirte in schönen, gelben, goldglänzenden Blättchen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Heifseres Wasser oder verdünnte Säuren zersetzen denselben unter Rückbildung von Tetramethyldiamidobenzophenon. Das Salz verkohlt bei 265 bis 280°, ohne zu schmelzen. Das aus wässeriger Lösung gefällte *Chloroplatinat*, $(C_{17}H_{21}N_3)_2 . 2HCl . PtCl_4$, bildet eine orangefarbige, körnig-krystallinische, nicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliche Masse. Aus einer alkoholischen Lösung des Farbstoffs fällt dagegen Platinchlorid das Chloroplatinat des Tetramethyldiamidobenzophenons. Das aus stark gekühlter Flüssigkeit mit Ammoniak niedergeschlagene freie *Auramin*, $NH{=}C{=}[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, krystallisirt aus kaltem Alkohol in citronengelben Blättchen. Das *Pikrat*, $C_{17}H_{21}N_3 . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, wird aus alkoholischer Flüssigkeit in feinen, gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 230 bis 236° gewonnen, welche sich kaum in Wasser, schwer in kaltem, mäfsig in heifsem Alkohol lösen. Das *Oxalat*, $(C_{17}H_{21}N_3)_2 . H_2C_2O_4$, ergiebt sich aus alkoholischer Flüssigkeit in kleinen, orangegelben, schwer in Wasser, mäfsig in warmem Alkohol löslichen und bei 193 bis 194° unter Zersetzung schmelzenden Nädelchen. — *Salzsaures Phenylauramin*, $C_6H_5N{=}C{=}[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2 . HCl$, erhält man durch Erhitzen von trockenem, salzsaurem Auramin mit Anilin auf etwa 130°, Ausziehen der Schmelze mit Aether und Trocknen des Ungelösten als rothe, in reinem Wasser mäfsig, in essigsäurehaltigem und in Alkohol leichter lösliche, krystallinische Masse. In wässeriger, neutraler oder saurer Flüssigkeit zersetzt sich auch dieses Salz leicht unter Bildung von Tetramethyldiamidobenzophenon und Anilin. Das Phenyl-

[1]) JB. f. 1884, 1863.

auramin entsteht auch direct, aber in weniger guter Au
durch Erhitzen jenes Ketons mit salzsaurem Anilin. Das
platinat, $(C_{23}H_{25}N_3)_2 . 2HCl . PtCl_4$, ist ein schön purpur
flockiger, schwer in Wasser, mäfsig in Alkohol löslicher N
schlag. Das freie *Phenylauramin*, $C_{23}H_{25}N_3$, erscheint aus w
Alkohol in graugelben, radial gruppirten Nädelchen, welch
von Wasser und Aether aufgenommen werden und bei et
anfangen, sich zu zersetzen. Das *Pikrat*, $C_{23}H_{25}N_3 . C_6H_2(NO_2$
wurde aus alkoholischer Lösung durch viel Wasser in roth
gefärbten Flocken niedergeschlagen. — *Salzsaures p-Tolylau*
$C_7H_7N=C=[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, welches analog dem salzsauren
auramin dargestellt wurde, gleicht sehr dem letzteren.
Chloroplatinat, $(C_{24}H_{27}N_3)_2 . 2HCl . PtCl_4$, fällt aus alkoho
Flüssigkeit in rothen, kaum in Wasser, schwer in Aether
lich leicht in warmem Alkohol löslichen Flocken aus.
analoger Weise wurde mit Hülfe von *m-p-Toluylendiam*
salzsaurem Auramin das wenig beständige, *salzsaure Toluy*
amin, $C_7H_6=(-NH-)_2=C=[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, gewonnen, aus
tiefbrauner Lösung in verdünnter Essigsäure Ammoniak d
Toluylenauramin in grünlichgelben Flocken abschied. Die
stallisirten aus lauwarmem Alkohol in braunen Blättche
Verbindung wird durch verdünnte Säuren, namentlich
Hitze, unter Bildung von Tetramethyldiamidobenzophenon
ten. Die schwach essigsaure Lösung des Farbstoffs färb
und mit Tannin gebeizte Baumwolle rothbraun. Das
platinat, $C_{24}H_{28}N_4 . 2HCl . PtCl_4$, fällt aus alkoholischer F
keit als ziegelrothe, krystallinische Masse nieder, welche
in warmem Alkohol, kaum in Wasser und Aether lösl
Das *Pikrat*, $C_{24}H_{28}N_4 . 2C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, wird aus alkoho
Lösung durch Wasser in orangefarbigen Flocken gefällt.
Aethylenauramin, $[(CH_3)_2NC_6H_4-]_2=C=[-NH-CH_2-CH_2-N$
erhalten, wurde salzsaures Auramin mit Aethylendiamin
erhitzt, die Masse mit wenig Wasser gewaschen, sodann
dünnter, heifser Essigsäure gelöst, die orangefarbige Flü
mit Ammoniak gefällt und schliefslich die Base aus Alkoh
krystallisirt. Die gewonnenen gelblichen Blättchen ware

in Wasser, mässig in warmem Alkohol löslich. Verdünnte Säuren spalten auch aus diesem (gelben) Farbstoffe leicht Tetramethyldiamidobenzophenon ab. Das in schönen, gelben Nadeln, analog dem salzsauren Salze der vorigen Base, gewonnene *Chlorhydrat* gab beim Trocknen im Exsiccator die Säure ab. Das *Chloroplatinat*, $C_{19}H_{26}N_4 . 2HCl . PtCl_4$, fällt aus alkoholischer Flüssigkeit in orangefarbenen Flocken nieder, löst sich nicht in Wasser und Aether, ziemlich leicht in warmem Alkohol. Das *Pikrat*, $C_{19}H_{26}N_4 . 2C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, ergab sich als gelber, flockiger, kaum in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslicher Niederschlag. — Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine auf 60° erhitzte, alkoholische Lösung des *gewöhnlichen Auramins* resultirt eine purpurrothe Flüssigkeit, welche beim Erkalten in guter Ausbeute dunkelrothe Nädelchen von *Tetramethyldiamidothiobenzophenon*, $CS=[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ [1]), abscheidet. Sein *Chloroplatinat*, $C_{17}H_{20}N_2S . 2HCl . PtCl_4$, wird aus wässeriger Flüssigkeit in violettschwarzen Flocken erhalten. Es ist nicht in Wasser und Aether, schwer in Alkohol, leicht und mit purpurrother Farbe in Salzsäure löslich. Beim Erwärmen der letzteren Lösung bildet sich Schwefelplatin. Das Tetramethyldiamidothiobenzophenon ist nicht in Wasser, nicht leicht in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich. Es schmilzt bei 163 bis 165° [2]), doch steigt bei öfterem Umkrystallisiren der Schmelzpunkt allmählich, anscheinend in Folge partieller Zersetzung. Mineralsäuren oder Wasser zersetzen den Körper in der Hitze in Schwefelwasserstoff und Tetramethyldiamidobenzophenon. Auch *Phenylauramin*, *p-Tolylauramin* und *Aethylenauramin* werden in alkoholischer Lösung bei 60° in Tetramethyldiamidothiobenzophenon und Anilin resp. p-Toluidin und Aethylendiamin zerlegt. — Das gewöhnliche *Auramin* färbt sich in der Kälte mit Schwefelkohlenstoff rasch roth und liefert Tetramethyldiamidothiobenzophenon sowie dessen Rhodanat. *Phenylauramin* giebt diese Reaction viel schwerer

---

1) Vgl. Kern, JB. f. 1886, 2073, wo fälschlich der Name Hern gedruckt ist (aus Kohlenstoffsulfochlorid u. Dimethylanilin); Baither, dieser JB.: Ketone (Tetramethyldiamidothiobenzophenon). — 2) Baither, a. a. O., gab 202 bis 203° an.

Nach fünfstündigem Erhitzen auf 150° war jenes Thioketon
Phenylsenföl entstanden, gemäfs der Gleichung [$(CH_3)_2NC$
$=C=NC_6H_5 + CS_2 = C_6H_5N=CS + CS=[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2$.

b) Chinoline und Verwandtes.

O. Bally[1]) hat *phenylirte Piperidin-* und *Pyridinbas*
schrieben. Erstere wurden aus den phenylirten Pyridi
durch Reduction mit Natrium und Alkohol dargestellt. — *γ-P*
piperidin, $C_6H_5-C_5H_{10}N$, ergiebt sich glatt aus γ-Phenylpyr
Es siedet bei 255 bis 257° unter 727 mm Druck und schmil
57,5 bis 58°. Die Base ist eine starke. Sie ist in Wass
unlöslich. An der Luft zieht sie Kohlensäure an. Ihre
sind leicht löslich. Das *Chlorhydrat* bildet Nadeln, das *C*
platinat orangefarbige, ziemlich leicht lösliche, bei 204 bi
schmelzende Blätter. Auch das *Pikrat* ist leicht lösli
Symmetrisches (γ-) Phenyllutidin, $C_5NH_2\equiv[-CH_{3[\alpha]}, -C_6H_{5[\gamma]}$, C
wird durch Verseifen des aus Benzaldehyd, Acetessigest
Ammoniak entstehenden Phenyllutidindicarbonsäureester
alkoholischem Kali und Destilliren des resultirenden *phe*
dindicarbonsauren Kaliums[2]) mit Kalk gewonnen. Die Bas
stallisirt aus Aether in Prismen vom Schmelzpunkt 54,5 b
Ihre *Salze* sind meistens schwer löslich. Das *Chlorhydrat*, C
$.HCl.3H_2O$, schmilzt nach dem Trocknen noch nicht be
Das *Chloroplatinat* ($+ 4H_2O$) ist in heifsem Wasser schw
lich und erscheint daraus in orangefarbenen Nadeln. Das
(wasserfrei) schmilzt unter Zersetzung bei 177°, das *Pik*
222°. Alle diese Salze krystallisiren in Nadeln, so auc
Dichromat. — Bei der Reduction der Base entsteht neben s
trischem (γ-) Phenyllupetidin, $C_5H_8N\equiv[=(CH_3)_{2[\alpha]}, -C_6H_{5[\gamma]}]$
ein in Salzsäure unlösliches Product (*ι-Heptylbenzol*, C_6
$=[-CH_2-CH_2-CH_3]_2$?). 2 Thle. Phenyllutidin wurden hierfür
solutem Alkohol gelöst und mit etwa 5 Thln. Natrium reducir
der Alkohol verjagt, der Rückstand mit etwas Wasser v
mit Aether ausgezogen, diese Lösung mit Salzsäure gesc

[1]) Ber. 1887, 2590. — [2]) JB. f. 1884, 628.

und die aus der salzsauren Lösung abgeschiedene Rohbase durch Rectification gereinigt. γ-Phenyllupetidin ist ein farbloses, bei 274° (731 mm Druck) siedendes, bei — 16° noch nicht erstarrendes Oel. Seine *Salze* sind im Allgemeinen leichter löslich als diejenigen des γ-Phenyllutidins. Das *Chlorhydrat* und das *Nitrat* krystallisiren in Prismen. Letzteres schmilzt bei 210°. Das in warmem Wasser leicht lösliche *Platinsalz*, $(C_{13}H_{19}N . HCl)_2 . PtCl_4$, bildet goldfarbige, bei 237° schmelzende Blättchen. Das *Dichromat* ist ein krystallinischer Niederschlag, das *Pikrat* dagegen auch in Alkohol leicht löslich. — Wenn γ-*Phenyllutidin* mit Jodmethyl erhitzt wird, so scheidet sich das *Jodmethylat*, $C_{13}H_{13}N . CH_3J$, aus, welches in heifsem Wasser schwer löslich ist und daraus in kleinen Körnern krystallisirt. Kalte Kalilauge erzeugt mit der Verbindung eine Violettfärbung und eine Gallerte, aus welcher Aether eine braune *Base* auszieht. Letztere bildet mit Salzsäure das *Chlorid* des *Methylphenyllutidyliums*, welches Salz auch aus dem Jodmethylat durch Umsetzung mit Chlorsilber erhalten wird. Das *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{13}NCH_3Cl)_2 . PtCl_4$, dieser Base schmilzt bei 248 bis 250°. Somit war obige braune Base wahrscheinlich *Methylphenyllutidyliumhydrat*. Wenn ein Gemisch des Jodmethylats (1 Thl.) und von festem Kali (2 Thln.) mit etwas Wasser befeuchtet wird, so entweicht unter heftiger Reaction und starker Verharzung γ-Phenyllutidin.

H. Baurath [1]) hat durch sechsstündiges Erhitzen von *α-Picolin* mit der berechneten Menge *Benzaldehyd* in Gegenwart von etwas Chlorzink [2]) bei 220 bis 225° in guter Ausbeute *α-Styrylpyridin*, $C_5H_4N-CH=CH-C_6H_5$, erhalten. Diese Base ist mit Wasserdampf flüchtig, in Wasser fast nicht, in Alkohol, Benzol und Ligroïn ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff und Aether leicht löslich. Sie schmilzt bei 90,5 bis 91° und siedet bei 313 bis 314° (uncorrigirt) unter 753 mm Druck. Ihre *Salze* krystallisiren meistens in Nadeln. Das *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{11}N . HCl)_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$, zersetzt sich beim Trocknen. In Schwefelkohlenstoff gelöst, giebt die Base mit Brom ein *Bromadditionsproduct*,

[1]) Ber. 1887, 2719. — [2]) Vgl. JB. f. 1883, 1309 (Jacobsen u. Reimer).

$C_{13}H_{11}N.Br_2$, welches aus Alkohol in Nadeln vom Schmelz
166 bis 167° krystallisirt. Bei der Einwirkung von alkoholi
Kali liefert dieses Bromadditionsproduct anscheinend eine
$C_{13}H_9N$. Andererseits giebt das α-Styrylpyridin unter de
wirkung von Jodwasserstoff eine *Base*, welche dem Dibenz
entsprechen scheint. Ferner entsteht bei der Reductio
Alkohol und Natrium eine weitere *Base*, wahrscheinlic
Octohydroderivat des α-Styrylpyridins. Letztere Base liefer
Nitrosoverbindung. Sie ist als ein Coniin aufzufassen, in we
eine Methylgruppe durch Phenyl vertreten ist.

H. Weidel[1]) machte Mittheilungen über Reactione
Chinolins, speciell über das Verhalten von Chinolin, für sich
in Gemischen mit aromatischen Basen, gegen Sauerstoff. —
Chinolin (50 g) in concentrirter Salzsäure gelöst, die Fl
keit eingedampft, der Rückstand bei 150° im Kohlensäure
getrocknet und dann mit trockenem Chinolin (50 g) sowie
asbest (10 g) zunächst auf 170° und schliefslich auf 200°
wird, indem man sehr langsam Sauerstoff hindurchleitet, s
die anfänglich gelbe Masse schliefslich braunroth und zähe
bei tritt beträchtliche Verharzung ein und es entsteht ein
Py_α- Py_α-Dichinolyl[2]). Für die Bildung des letzteren i
Gegenwart des Sauerstoffs nothwendig. Salzsaures Chinoli
sich allein liefert mit Sauerstoff erst bei 250° das Dichino
Ein Gemisch von *salzsaurem Chinolin* mit *Anilin* und
asbest lieferte in einem schwachen Sauerstoffstrome be
bis 180° eine braunrothe, zähe, metallglänzende, leicht in
saurem Wasser lösliche Masse. Aus dieser wurden aufser
und Chinolin in folgender Weise *p-Amido-α-phenylchinolin*
ein neues *Dichinolyl*, $C_{18}H_{12}N_2$, abgeschieden. Man mac
salzsaure Lösung alkalisch, destillirt mit Wasserdampf, lö
Rückstand in verdünnter Salzsäure, fällt dunkles Har
Kochsalz vorsichtig aus, versetzt das Filtrat mit Sodal
löst den Niederschlag wieder in verdünnter Salzsäure
dampft ein, worauf das salzsaure p-Amido-α-phenylchinoli

[1]) Monatsh. Chem. 8, 120. — [2]) JB. f. 1886, 960. — [3]) JB. f. 18

krystallisirt. Das p-Amido-α-phenylchinolin verbindet sich nicht nur mit 2 Mol., sondern auch mit 1 Mol. Salzsäure. Das in letzterem Falle entstehende *Chlorhydrat* ist gelb und färbt Seide ebenso. Obige Mutterlauge vom salzsauren Amidophenylchinolin liefert durch Fällen mit Ammoniak, Ausziehen der Fällung mit Aether, Destilliren des Verdunstungsrückstandes des letzteren, Lösen des Destillats in Salzsäure, wiederholte Vornahme dieser Behandlung und schliefsliches Umkrystallisiren aus Alkohol das Dichinolyl, welches bei 143 bis 145° (uncorrigirt) schmilzt. — Beim Kochen des p-Amido-α-phenylchinolins mit Acetanhydrid entsteht glatt das *Acetylderivat*, $C_{15}H_{11}N_2(C_2H_3O)$, welches beim Erkalten auskrystallisirt und aus Alkohol in anscheinend rhombischen, bei 189° (uncorrigirt) schmelzenden Blättchen krystallisirt. *p-Oxy-α-phenylchinolin*, $C_{15}H_{10}(OH)N$, entsteht durch allmähliches Versetzen einer salzsauren Lösung der Amidoverbindung mit Kaliumnitrit (1 Mol.), Verjagen der überschüssigen salpetrigen Säure durch Kohlensäure und rasches Aufkochen. Durch Versetzen des verdünnten, heifsen Filtrats mit so viel Kalilauge, dafs die anfängliche Fällung sich wieder löst, Erkaltenlassen und Ausziehen mit Aether ergiebt sich ein *Dioxy-α-phenylchinolin* (siehe unten), durch Fällen der rückständigen wässerigen Lösung mit Kohlensäure das p-Oxyphenylchinolin (siehe S. 986) als krystallinische Masse und aus dem eingeengten nunmehrigen Filtrate beim Neutralisiren mit Essigsäure ein Niederschlag von *Mononitro-p-oxy-α-phenylchinolin* (siehe S. 986). Behufs der Reingewinnung des *Dioxy-α-phenylchinolins*, $C_{15}H_9(OH)_2N$, wird das rohe Product destillirt, sodann mit Benzol und etwas Ligroïn gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Es resultirt dabei in farblosen, prismatischen, nicht in Wasser, leicht in Benzol, Aether, Alkohol, Chloroform und Aceton und nur in der Siedehitze in Ligroïn löslichen Nadeln. Der Körper destillirt unzersetzt und schmilzt bei 114° (uncorrigirt). Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert er α-Phenylchinolin [1]). Das *p-Oxy-α-phenylchinolin*, $C_{15}H_{10}(OH)N$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, mono-

---

[1]) JB. f. 1883, 1310, 1326; f. 1886, 944.

klinen, nicht in Wasser, leicht in siedendem Benzol, Xylol, A
Salzsäure und Kalilauge löslichen Nadeln. Es ist nur bei v
dertem Drucke (62 mm) unzersetzt flüchtig und schmilzt b
bis 238° (uncorrigirt). Sein *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{11}NO . HCl$, er
aus Wasser in haarfeinen, citronengelben Kryställchen,
sich in Wasser unzersetzt lösen und 2 Mol. Wasser ent
Das *Chloroplatinat*, $(C_{15}H_{11}NO . HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt i
nen, wasserfreien, goldgelben Blättchen, das *Acetyl*
$C_{15}H_{10}NO(C_2H_3O)$, aus absolutem Alkohol in perlmutterg
den, rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 123°. B
Oxydation des p-Oxy-α-phenylchinolins entsteht Chinaldi
bei der Destillation mit Zinkstaub glatt α-Phenylchinolin.
die Lösung des p-Oxy-α-phenylchinolins in concentrirter Sa
mit nur 2 Atomen Zinn mehrere Tage hingestellt wird, so s
sich das sehr schwer lösliche *salzsaure p-Tetrahydroxy-α-*
chinolin aus. Durch Vertheilen dieses Salzes in Wasser
setzen mit kohlensaurem Magnesium, Ausziehen mit Aeth
Verdunsten dieser Lösung ergiebt sich das freie *p-Tetrahy*
α-phenylchinolin als langsam krystallisirende Masse, welche
in Wasser, schwer in heifser Sodalösung, leichter in Ka
Aether, Alkohol und Benzol löslich ist, aber sich nicht
stallisiren läfst. Aus der Lösung der Base in verdünntem
hol scheidet concentrirte Salzsäure das *Chlorhydrat*, C
. HCl, sofort als Krystallmehl ab, welches in heifsem Wass
schwer löslich ist. Die wässerige Lösung giebt mit Eisen
eine stark blutrothe, mit Salpetersäure eine rothviolet
braunrothe Färbung. Silbernitrat, Platin- und Goldchlorid
davon reducirt. Die Hydrobase liefert beim Schmelzen mit A
p-Oxybenzoësäure. — Behufs der Reinigung des *Mononitro*
α-phenylchinolins (siehe oben), $C_{15}H_{10}N_2O_3$, wird das rohe P
in schwacher Sodalösung gelöst, durch eine Säure wied
geschieden und aus Alkohol umkrystallisirt. Es resultiren
citronengelbe, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Essi
nicht in Wasser lösliche, bei 151° schmelzende Blättchen.
oben erwähnte neue *Dichinolyl*, $C_{18}H_{12}N_2$, vom Schmel
143 bis 145° (uncorrigirt) entsteht auch beim Erhitze

p-Amido-α-phenylchinolin (20 g) mit Glycerin (20 g), Schwefelsäure (40 g) und Nitrobenzol (5 g) auf 180°. Es bildet eine blätterige, leicht in Benzol, Alkohol und Xylol, etwas schwerer in Aether lösliche Masse, die unzersetzt destillirt. Der vorliegende Körper ist *Py_{α}-B_4-Dichinolyl.* Er krystallisirt bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung in grofsen, farblosen Tafeln, die nach Brezina monoklin sind. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1{,}3685:1:2{,}3778$; η ist $= 102^{0}\ 54'$. Es wurden die Formen (100), (001), (210), (110) und (221), sowie die Winkel (100):(221) = 52° 01′, (001):(221) = 72° 48′ und (221):(2$\bar{2}$1) = 100° 57′ beobachtet. Das *Chloroplatinat*, $C_{18}H_{12}N_2 . 2HCl . PtCl_4$, fällt als gelblichweifses, krystallinisches, fast unlösliches Pulver aus. Das beim Erhitzen der Base mit überschüssigem Jodmethyl auf 120° entstehende *Jodmethylat*, $C_{18}H_{12}N_2 . (CH_3J)$, ist schwer selbst in siedendem Wasser löslich und krystallisirt daraus in hellgelben, bei 231 bis 232° unter partieller Zersetzung schmelzenden, wasserhaltigen Nadeln. Beim Erhitzen des Dichinolyls mit 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 160 bis 170°, bis eine Probe der Masse in wässeriger Lösung mit Kalilauge keine Fällung mehr giebt, entsteht eine *Mono-* und eine *Disulfosäure.* Um erstere zu erhalten, wird die Masse mit viel Wasser versetzt und stehen gelassen, der sandige Niederschlag in Ammoniak gelöst und die entfärbte Lösung mit verdünnter Salzsäure gefällt, wobei die *Monosulfosäure*, $C_{18}H_{11}N_2(HSO_3)$, als weifses, amorphes, in Wasser fast unlösliches Pulver resultirt, welches sich in sehr hoher Temperatur unter Schmelzen total zersetzt. Die im Filtrate von der rohen Monosulfosäure enthaltene *Disulfosäure* wurde noch nicht näher untersucht. Beim Schmelzen der Monosulfosäure mit Kaliumhydrat bei 220° entsteht *α-Oxy-Py_{α}-B_4-Dichinolyl*, $C_{18}H_{12}N_2O$, welches aus der wässerigen Lösung der Schmelze durch Kohlensäure gefällt wird. Es erscheint aus Alkohol als weifses, bei 186 bis 187° schmelzendes, sehr leicht auch in heifsem Benzol lösliches Krystallpulver.

Die Abhandlung von Zd. H. Skraup und Ph. Brunner[1])

---

[1]) JB. f. 1886, 896.

über die Constitution einiger *Chinolinderivate* ist auc
weitig [1]) publicirt worden.

L. Knorr [2]) hat ebenfalls [3]) Versuche zur Synt
Chinolinderivaten aus *β-Phenylamido-α-crotonsäure-Ae*
$C_{12}H_{15}NO_2$ [4]), angestellt. Letzterer wurde in theoretisc
beute durch mehrtägiges Stehenlassen eines Gemisches
lenter Mengen von Anilin und Acetessigäther, Abheben
bildeten öligen Schicht, Trocknen derselben über Kalium
und Filtriren erhalten. Er bildet ein stark lichtbreche
Säuren und Alkalien spalten ihn leicht wieder in die A
materialien. Beim Erhitzen auf 190 bis 200° liefert de
neben Alkohol, das *γ-Oxychinaldin* von Conrad und Li
und, mit einer äquivalenten Menge trockenen Natriu
mehrere Stunden in geschlossenem Rohre auf 80 bis 90
die von Diesen [5]) beschriebene *Phenyllutidonmonocar*
Diese Säure schmolz rasch erhitzt bei 260 bis 261°,
erhitzt bei 254 bis 259° unter Zersetzung.

W. v. Miller und Fr. Kinkelin [6]) haben durch
eines Gemisches von *Propionaldehyd* (50 g) und *Methylal* (50
Kälte mit Salzsäuregas, Zusatz einer Mischung von *Anil*
und concentrirter Salzsäure (120 g), sowie mehrstündiges
unter Rückfluſs nach umständlicher Reinigung *β-Met*
lin [7]) und *α-Aethyl-β-methylchinolin* [8]) erhalten. Auſse
gab sich eine von 280 bis 300° siedende basische Fract
Pikrat des *α-Aethyl-β-methylchinolins* schmilzt bei 19
viel geringeren Mengen entstanden die beiden Basen, als
misch von *Anilin* (80 g) und concentrirter Salzsäure (
mählich mit einer Mischung aus *Propionaldehyd* (50 g) u
15 procentigen Lösung (200 g) von *Formaldehyd* versetzt
Ganze mehrere Stunden erhitzt wurde. — Aus *salzsaure*

---

[1]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **93**, 638. — [2]) Ber. 1887,
[3]) Vgl. Conrad u. Limpach, diesen JB., weiter unten. —
Anilacetessigsäure, JB. f. 1884, 1370 f,; siehe auch JB. f. 1886, 13
thetische Versuche mit Acetessigäther. — [5]) Dieser JB. S. 1023.
1887, 1916. — [7]) JB. f. 1884, 787 (dort ist Anmerk. (3) zu str
1885, 976. — [8]) JB. f. 1884, 788.

und einem Gemische von *Formaldehyd* und *Acetaldehyd* wurde von Seitz *Chinaldin* erhalten.

A. Einhorn und R. Lauch[1]) berichteten weiter[2]) über das Verhalten des *Chinolins* und seiner Derivate gegen unterchlorige Säure. Um die früher beschriebene Verbindung[3]) C_9H_6NOCl, vom Schmelzpunkt 112° darzustellen, wird zweckmäfsig Chinolin (50 g) in eine siedende Lösung von Borsäure (150 g) in Wasser (400 g) tröpfeln lassen, die klare Flüssigkeit in viel Wasser (10 Liter) gegossen und darauf mit Chlorkalklösung (2 Litern eines durch mehrstündige Digestion von 1 Thl. Chlorkalk mit 5 Thln. kaltem Wasser erhaltenen Auszuges) versetzt, worauf sich beim Stehen jene chlorhaltige Substanz abscheidet. Diese löst sich schon in der Kälte in Säuren und Alkalilaugen leicht auf. Aus letzterer Lösung fällt Kohlensäure die Verbindung unverändert wieder aus, sofern vorher nicht erhitzt worden war. Mit Phosphorpentachlorid liefert der Körper *Py 1-Monochlorchinolin*[4]). Bei der Einwirkung von Zinkäthyl, Quecksilberäthyl, Natriummalonsäureäther, Anilin, Phenylhydrazin oder Cyankalium resultirte stets Carbostyril, woraus folgt, dafs das Chloratom am Pyridinkerne befindlich ist. Wenn jener Körper, C_9H_6NOCl, in Alkohol gelöst und dann erhitzt wird, so fällt eine *isomere Verbindung*, C_9H_6NOCl, nieder, die aus Alkohol oder Eisessig in weifsen, bei 262 bis 263° schmelzenden Nadeln erscheint. Dieselbe Umlagerung erfolgt beim Kochen der Verbindung vom Schmelzpunkt 112° mit Wasser, beim Stehen derselben oder Liegenlassen an der Luft. Aus diesem neuen Körper (Schmelzpunkt 262°) läfst sich das Chlor durch feuchtes Silberoxyd, schweflige Säure oder Zinkstaub und Eisessig nicht eliminiren. Derselbe löst sich leicht in verdünnten Alkalilaugen und wird durch Kohlensäure wieder gefällt. Mit concentrirten Alkalien resultiren daraus Alkalisalze, von denen das *Kaliumsalz* sehr schön krystallisirt. Die bei 262 bis 263° schmelzende Substanz wurde als *B3-Monochlor-Py1-oxychinolin* (*B_3* oder *p-Monochlor-*

---

[1]) Ann. Chem. 243, 342. — [2]) JB. f. 1885, 990; f. 1886, 907, 908. — [3]) JB. f. 1886, 907. — [4]) JB. f. 1882, 610.

carbostyril) erkannt. Durch Kochen des Körpers mit ein
tiger Kaliumpermanganatlösung in alkalischer Flüssigke
dampfen des Filtrats, Ansäuern und Umkrystallisiren der
aus absolutem Alkohol resultirt gelbes *p-Monochlorisati*
(Cl)NO_2, vom Schmelzpunkt 247 bis 248°. Während
bei 262 bis 263° schmelzende Substanz, C_9H_6NOCl, aus
Essigäther umkrystallisiren läſst, entsteht dabei in der Si
ebenfalls das gechlorte Isatin, ebenso wie beim Verdunst
der kalt bereiteten Lösung. Unter noch festzustellend
ständen bildet sich jedoch hierbei ein anderes *Product*,
aus Essigäther krystallisirt, bei 206° schmilzt und eben
Zusammensetzung C_9H_6NOCl besitzt. Dieses letztere is
scheinlich ein im Benzolkerne gechlortes Carbostyril
Formel C_6H_4=[–CH=CH–CO–NCl–]. Dem bei 112° schme
isomeren Producte aus Chlorkalk und borsaurem Chinol
nunmehr der Name *Pseudochlorcarbostyril* beigelegt. Dassel
nach O. Lehmann prismatische, an den Ecken zugespit
stalle des rhombischen Systems, welche aus zwei Pinakoïd
den zugehörigen Domen zusammengesetzt sind. Der Wi
der breiter ausgebildeten Seitenfläche entsprechenden D
trägt etwa 88°, der des anderen circa 82°. Bei l
Schmelzen geht diese Verbindung in das isomere, unten
schreibende *p-Monochlorcarbostyril* (Schmelzpunkt 262
ebenso bei längerem Verweilen in Contact mit Wasser od
Aufbewahren in feuchtem Zustande. Das p-Monochlorca
krystallisirt ebenfalls rhombisch und zeigt drei Pinakoï
welchen das eine stark vorherrscht, so daſs die Krystall
eckige Täfelchen vorstellen. Aus Lösungen scheidet
Körper in sehr feinen, kurzen Nadeln ab. — *p-Monochlo*
löst sich in heiſser, überschüssiger, wässeriger Borsäu
viel schwerer als Chinolin. Die stark verdünnte Lösung
auf Zusatz eines Chlorkalkauszuges eine *Verbindung* C_9H
in Krystallen ab, die beim vorsichtigen Umkrystallisi
heiſsem Wasser oder Essigäther in weiſse, bei 145° schn
Nadeln übergehen. Aus heiſsem Eisessig krystallisirt der
dagegen beim Erkalten in glänzenden, fettig anzufühlen

115° schmelzenden Blättchen, die bei längerem Liegen an der Luft den Fettglanz verlieren, während der Schmelzpunkt steigt. Der Körper $C_9H_5Cl_2NO$ wird von Natronlauge leicht gelöst und durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Beim Kochen desselben mit absolutem Alkohol entsteht p-Chlorcarbostyril, weshalb jener Körper als *Unterchlorigsäureäther* des *p-Monochlorcarbostyrils*, C_6H_3Cl=[-CH=CH-COCl=N-], aufzufassen ist. Dieser Aether ist viel beständiger als das Pseudochlorcarbostyril, wird aber bei längerem Kochen mit Alkalilauge in p-Chlorcarbostyril (Schmelzpunkt 262°) verwandelt, welches letztere sich durch Säuren, sowie auch durch Kohlensäure, abscheiden läfst. Dasselbe wird am besten aus Eisessig umkrystallisirt. Es ist sublimirbar. Seine *Alkalisalze* fallen aus concentrirten alkalischen Lösungen in glänzenden Krystallen nieder. Beim Behandeln des p-Chlorcarbostyrils in alkalischer Lösung mit unterchlorigsaurem Natrium entsteht wieder der obige *Unterchlorigsäureäther*. Das oben erwähnte *p-Monochlorisatin* (Schmelzpunkt 247 bis 248°) krystallisirt nach Lehmann rhombisch, zuweilen mit hemimorpher Ausbildung. Im einfachsten Falle besteht die Begrenzung aus den drei Pinakoïden, von welchen das Brachypinakoïd bedeutend vorherrscht. Dazu kommt gewöhnlich noch das Prisma (Winkel 47°) und ein Brachydoma (Winkel 138°). Das Makrodoma (Winkel 95°) tritt nur an einer Seite der tafelförmigen Krystalle auf. — Das Borat des bei 38° schmelzenden Chlorchinolins, welches letztere früher [1]) als *m*-Derivat bezeichnet wurde, nach Freydl [2]) aber *ana-Monochlorchinolin* ist, liefert bei der Einwirkung von Chlorkalk glatt den *Unterchlorigsäureäther* des *ana-Monochlorcarbostyrils* (*ana-Monochlor-Py 1-oxychinolins*), welcher aus Eisessig in glänzenden, bei 155° schmelzenden Nadeln krystallisirt und sonst genau die Eigenschaften der p-Verbindung zeigt. Beim Kochen mit absolutem Alkohol oder mit Alkalien entsteht daraus das *ana-Monochlorcarbostyril*, C_9H_6NOCl, welches durch Säuren fällbar ist und aus Eisessig oder heifsem, absolutem Alkohol, und

[1]) JB. f. 1885, 964 (Schmelzp. 31°). — [2]) Dieser JB. S. 1001 f.: β-Chinolinderivate.

zwar aus letzterem in Blättchen vom Schmelzpunkt 287
stallisirt. — Wenn *p-Methylchinolin* (*B3-Methylchinolin*) i
schüssiger wässeriger Borsäure gelöst und mit Chlorkal
versetzt wird, so scheidet sich *B3-* oder *p-Methylpseudochl*
styril, $C_6H_3(CH_3)$=[–CH=CH–CO–NCl–], ab, welches aus
Essigäther in weifsen, bei 120,5° unter Zersetzung schme
Nadeln krystallisirt. Beim Lösen dieses Körpers in sie
absolutem Alkohol erfolgt eine sehr heftige Reaction und
p- oder *B3-Methylchlorcarbostyril* in Krystallen aus, wel
281° schmelzen. Letztere Verbindung ist sehr widersta
gegen heifse Alkalilaugen. Sie enthält wahrscheinlich da
im Benzolkerne. Nach längerem Kochen des B3-Methyl
chlorcarbostyrils mit Natronlauge fällt Kohlensäure *B3-*
carbostyril, $C_{10}H_9NO$, aus. Dieses ist in den meisten Lösung
leicht löslich und wird aus alkoholischer Lösung durch
in weifsen, bei 228° schmelzenden, krystallinischen Fasern
Mit concentrirten Alkalilaugen liefert dieser Körper
sprechenden *Alkalisalze*, mit deren verdünnten Lösungen
chlorigsaures Natrium das B3-Methylpseudochlorca
liefert, welches durch Kohlensäure ausgefällt werden k
Wenn man *o-Monochlorchinolin* in wässeriger Borsäure l
Chlorkalklösung hinzufügt, so fällt bei mehrtägigem Ste
Trichlorchinolin in geringer Menge aus. Dieses ist in den
lichen Lösungsmitteln leicht löslich, erscheint aus Es
in weifsen Nadeln und schmilzt bei 211°. — *o-Methy*
giebt bei gleicher Behandlung ein *Dichlor-B1-Methyl*
welches aus Essigäther in weifsen, bei 275° schmelzend
stallen resultirt. — Eine concentrirte, alkalische Lösu
o-Oxychinolin wird bei tropfenweisem Zusatze einer conce
Lösung von unterchlorigsaurem Natrium dunkelgrün
starrt zu einer Krystallmasse eines Natriumsalzes, aus
wässeriger Lösung Kohlensäure weifse Nadeln fällt.
Körper, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Eisess
Essigäther bei 180° schmilzt, scheint ein *Dichlor-o-oxy*
zu sein.

E. Lellmann und H. Alt[1]) besprachen weiter[2]) die aus metasubstituirten Aminen hervorgehenden *Chinolinderivate*. — *o-a-Dimethylchinolin*, $C_6H_2(CH_3)_2C_3H_3N$, wurde durch dreistündiges Erwärmen von schwefelsaurem p-Xylidin (20 g) mit Nitrobenzol (20 g), Glycerin (100 g) und Schwefelsäure (80 g), Destilliren mit Wasser und Wasserdampf, nachherige Destillation des Rückstandes mit Alkali und Wasserdampf, Trocknen und Rectificiren der übergegangenen Base gewonnen. Es bildet eine fast farblose, unter 736 mm Druck bei 265° siedende, in einer Kältemischung zu farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt + 4 bis 5° erstarrende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,070 bei 21°. Das *Pyrochromat*, $(C_{11}H_{11}N)_2 . H_2Cr_2O_7$, krystallisirt aus Wasser in kleinen, orangefarbigen, lichtempfindlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 149°, das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{11}N . HCl)_2 . PtCl_4$, in kleinen, gelben Nadeln. — *o-Methylchinolin-ana-monocarbonsäure*, $C_6H_2(CH_3, CO_2H)C_3H_3N$, wird durch Oxydation des o-a-Dimethylchinolins (je 1,5 g) mit dem Doppelten der berechneten Menge 22 procentiger Salpetersäure erhalten, indem man allmählich bis auf 170° erhitzt, sodann wieder erkalten läfst, die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit stark eindampft, mit Ammoniak übersättigt und nun mit Essigsäure fällt. Die reine Säure bildet ein weifses, bei 286° schmelzendes Pulver. Ihr *Chlorhydrat*, $C_{11}H_9O_2N . HCl . H_2O$, krystallisirt aus mäfsig starker Salzsäure in seideglänzenden, farblosen Nadeln und wird durch Wasser theilweise zerlegt. Das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_9O_2N . HCl)_2 . PtCl_4 . 6 H_2O$, stellte feine, gelbe, leicht lösliche Nadeln vor. Das *Calciumsalz*, $(C_{11}H_8O_2N)_2Ca$, war ein krystallinischer Niederschlag. Bei der Destillation der Säure mit Aetzkalk ergab sich das *Monomethylchinolin* (*o-Toluchinolin*) aus o-Toluidin[3]). — *o-Monobromchinolin-ana-monocarbonsäure*, $C_6H_2(Br, CO_2H)=C_3H_3N$, wurde durch fünfstündiges Erhitzen von p-Brom-m-amidobenzoësäure (10 g) mit o-Nitrophenol (6 g), Glycerin (22,5 g) und Schwefelsäure (20 g) auf 160° dargestellt. Sodann wurde mit

[1]) Ann. Chem. 237, 307. — [2]) Metzger, JB. f. 1884, 1376; Gattermann u. Kaiser, JB. f. 1885, 978; Skraup u. Brunner, JB. f. 1886, 896. — [3]) JB. f. 1881, 910; f. 1886, 896.

Wasserdampf destillirt, der Rückstand mit Baryumhydrat alk
gemacht und aus dem mit Kohlensäure gesättigten Filtra
Säure durch Essigsäure abgeschieden. Die aus Eisessig u
stallisirte, weifse Substanz schmolz bei 275° und löste sich
in Wasser, Aether und Chloroform, leichter in heifsem A
und namentlich in kochendem Eisessig. Die Salze mit Ca
und Baryum sind weifse, krystallinische, diejenigen mit Ble
Quecksilberoxyd weifse, flockige Niederschläge. Das grüne, fl
Kupfersalz geht beim Kochen mit der Fällflüssigkeit in Wä
über. Das *Pyrochromat* und das *Chloroplatinat*, ($C_{10}H_6O_2BrN$
. $PtCl_4$. 4 H_2O, fallen aus wässeriger Flüssigkeit als gelbe, kry
nische Niederschläge aus. — Die aus der vorigen Säure (
durch mehrtägiges Erwärmen mit concentrirter Salzsäure un
auf dem Wasserbade hervorgehende *Tetrahydrochinolin-ana-*
carbonsäure vom Schmelzpunkt 146 bis 147° erwies sich als ide
mit der von O. Fischer und Körner[1]) aus einer Chi
carbonsäure aus Chinolinsulfosäure erhaltenen Tetrahydrochi
carbonsäure. Letztere Chinolincarbonsäure, welche mit de
Skraup und Schlosser[2]) aus m-Amidobenzoësäure gewon
(sogenannten *m-Chinolinbenzcarbonsäure*) identisch ist[1]),
somit ebenfalls eine Chinolin-ana-carbonsäure sein, wie
Skraup und Brunner[3]) gefunden hatten. — Die *m-Ami*
zolsulfosäure giebt bei der Skraup'schen Synthese eine *ana-C*
linmonosulfosäure[4]). — Eine achte *Chinolinmonocarbonsäure*
($(CO_2H)C_9H_5N$, erhielten Lellmann und Alt, statt der erwar
über 360° schmelzenden Chinolincarbonsäure von Skrau
Schlosser[5]), durch fünfstündiges Erhitzen von *m-Amidob*
säure (10 g) mit Nitrobenzol (6 g) oder Nitrophenol, Gl
(17 g) und Schwefelsäure (14 g) auf etwa 160°, Verdünne
Wasser, Uebersättigen mit Barytwasser und Zusatz von
säure. Die aus heifsem Eisessig umkrystallisirte Säure b
ein weifses, bei raschem Erhitzen bei 338° schmelzendes P

[1]) JB. f. 1884, 1268. — [2]) JB. f. 1881, 912; siehe auch Skrau
Brunner, JB. f. 1886, 896 und 1474; Tortelli, Daselbst, S. 147
[3]) JB. f. 1886, 900. — [4]) Lellmann u. Lange, dieser JB. S. 1004. —
f. 1881, 912; f. 1886, 900.

Bei längerem Erhitzen zerfällt die Säure in Kohlensäure und Chinolin. Aus ihrer Lösung in heifser concentrirter Salzsäure scheidet sich beim Erkalten das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_7O_2N.HCl.H_2O$, in farblosen Nadeln und Prismen aus, welche von Wasser zerlegt werden. Das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_7O_2N.HCl).PtCl_4$, krystallisirt schön, das *Silbersalz*, $C_{10}H_6O_2NAg$, ist ein weifser, ziemlich leicht löslicher und lichtempfindlicher Niederschlag. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure lieferte diese Chinolincarbonsäure die oben (S. 994) erwähnte *Tetrahydrochinolin-ana-monocarbonsäure* vom Schmelzpunkt 146 bis 147°. Hieraus folgt, dafs die neue Chinolincarbonsäure, ebenso wie die von Skraup und Schlosser (a. a. O.) aus m-Amidobenzoësäure erhaltene (Schmelzpunkt über 360°) ein ana-Derivat ist. Die Verschiedenheiten dieser beiden ana-Carbonsäuren zeigen Lellmann und Alt durch eine tabellarische Uebersicht der Eigenschaften der Salze derselben. Die Unterschiede dieser beiden Säuren können vorläufig durch die Formelbilder

CO_2H (Formel mit N) und CO_2H (Formel mit N)

ausgedrückt werden. Die von Ihnen entdeckte achte Chinolin-ana-monocarbonsäure nennen Lellmann und Alt einstweilen *Pseudochinolin-ana-monocarbonsäure.*

W. v. Miller und F. Kinkelin [1]) haben die Condensation von *Anilin* mit *Isobutyraldehyd* und *Methylal* ausgeführt, wobei *Chinolinbasen* entstanden. Ein Gemisch der beiden Aldehyde (je 100 g) wurde unter Kühlung durch Eis mit Salzsäuregas gesättigt, das Product einer Mischung von Anilin (120 g) und concentrirter Salzsäure (240 g) hinzugefügt, nach Verlauf der ersten Reaction mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, die resultirende klare Lösung wiederholt mit Aether ausgezogen und darauf mit Natronlauge übersättigt, wobei neben Anilin eine amorphe *Base*

[1]) Ber. 1887, 1934.

ausfiel. Die durch Destillation mit Wasserdampf von A
freite Base gab, nach dem Waschen und Trocknen, b
sichtigen Erhitzen mit Chlorzink (4 Thln.) *Basen* der *In*
Chinolinreihe. Die erkaltete, dunkelrothe Schmelze w
heifsem, schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, ebenso wie
der Reaction übergegangene Destillat, die erkalteten Lösu
Aether ausgeschüttelt und die ätherischen Auszüge ve
Es hinterblieben dabei kleine Mengen eines stark nac
riechenden, stickstoffhaltigen Oeles, welches sehr schön d
tenspanreaction gab. Die nähere Untersuchung dieses P
steht noch aus. — Obige schwefelsaure Lösung wurde
mit Natriumnitrit behandelt, das Filtrat mit Natronlauge
die abgeschiedenen Basen mit Aether aufgenommen und
Verdunstungsrückstand fractionirt destillirt. Durch Da
der Pikrate aus den einzelnen Fractionen (265 bis 285°,
300° und 300 bis 360°) in alkoholischer Lösung gela
weitere Reinigung der Basen, indem die höher siedenden
lösliche Pikrate lieferten. — Die bei 265 bis 285° überge
durch Darstellung des Pikrats und Zerlegen des letzteren g
Fraction erstarrte in einer Kältemischung theilweise und
dabei in geringer Menge eine bei 64 bis 65° schmelzende
267° (uncorr.) unter 713 mm Druck siedende *Base*, $C_{11}H_{11}$
Krystalle nach Haushofer klinorhombische Prismen vo
Die Base ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln aufser
sehr leicht löslich. Ihr *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{11}N.HCl)$
$.2H_2O$, krystallisirt aus heifser, salzsaurer Lösung in
büschelig gruppirten Nadeln, welche unscharf bei 268°
zen. Das *Pikrat*, $C_{11}H_{11}N.C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich aus
Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, in kleinen, taf
angeordneten und bei 220° schmelzenden Aggregaten aus
Denselben kann diese Base das *β-γ-Dimethylchinolin* vo
Andererseits zeigt sie aber auch eine gewisse Aehnlichk
dem von Gabriel [1]) beschriebenen Homologen, $C_{11}H_{11}N$,
chinolins. Dagegen war sie völlig verschieden von d

---

[1]) Dieser JB. S. 1029 f.

Kahn[1]) durch Einwirkung von *Isobutyraldehyd* auf *salzsaures Anilin*, sowie Destillation des Products mit Chlorzink erhaltenen *Base.* — Bei der näheren Untersuchung der letzteren ergab es sich, dafs dieselbe bei 54° schmilzt und bei 294° (713 mm Druck) siedet. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_{17}N$. Das *Chloroplatinat*, $(C_{14}H_{17}N . HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt aus heifser, salzsaurer Lösung in rothen, bei 230° schmelzenden Prismen, das *Pikrat*, $C_{14}H_{17}N . C_6H_3N_3O_7$, aus heifsem Alkohol in grofsen Blättern vom Schmelzpunkt 225°. — Die von jener festen Base mit dem Schmelzpunkt 64 bis 65° möglichst befreite Fraction vom Siedepunkt 265 bis 285° ergab bei der Zerlegung in Fractionen von den resp. Siedepunkten 268 bis 273°, 278 bis 283° und 288 bis 295° Producte, deren Analysen sämmtlich annähernd ebenfalls auf die Formel $C_{11}H_{11}N$ führten, zu welcher auch die Zusammensetzung der aus den einzelnen Fractionen dargestellten *Platindoppelsalze*, $(C_{11}H_{11}N . HCl)_2 . PtCl_4$, stimmte. Bei der Oxydation der Fraction vom Siedepunkt 275 bis 285° mit Chromsäure erhielten Sie geringe Mengen einer bei 190° unter Abspaltung von Kohlensäure schmelzenden *Methylchinolincarbonsäure*, $C_{11}H_9NO_2$, deren Constitution noch unbekannt ist. Aus der wässerigen Mutterlauge von der Krystallisation dieser Säure liefs sich ein schön krystallisirendes, wasserhaltiges *Chloroplatinat* abscheiden, dessen Analyse annähernd zur Zusammensetzung des Platinsalzes einer Methylchinolincarbonsäure führte. — Aus den oben erwähnten, leicht löslichen Pikraten von den drei Basenfractionen mit der Siedetemperatur 265 bis 360° wurden die *Basen* wieder in Freiheit gesetzt und darauf fractionirt destillirt. Die bei 290 bis 300° übergegangenen Antheile wurden in einer Kältemischung dickflüssig, aber nicht fest. Ihre Analyse führte annähernd zur Formel $C_{13}H_{15}N$. Die Lösungen der Basen in Salzsäure und Schwefelsäure fluoresciren beim Verdünnen mit Wasser schön blau. Das *Pikrat* und das *Platinsalz* krystallisirten beim langsamen Verdunsten ihrer Lösungen.

F. Muhlert[2]) erhielt durch mehrstündiges Erhitzen von

---

[1]) JB. f. 1885, 1009. — [2]) Ber. 1887, 1551.

α-Monochlorchinolin mit festem *Acetamid* am Rückflufsk *Carbostyril* in reichlicher Ausbeute. Offenbar war letzteres der Gleichung $C_9H_6N(Cl) + NH_2C_2H_3O = C_9H_6N(OH) + C$ $+ HCl$ [1]) neben *Cyanmethyl* entstanden. — Bei gleicher Be lung lieferte *Benzamid* Carbostyril neben *Benzonitril*.

A. Claus und V. Tornier [2]) veröffentlichten eine Kenntnifs der *gebromten Chinoline*" betitelte Abhandlun *γ-Monobromchinolin* [3]) siedet bei 274 bis 276° (uncorr.) un starrt unterhalb 0° zu einer krystallinischen, bei 12 bi schmelzenden Masse. Sein *Oxalat* bildet sternförmig grup bei 107° (uncorr.) schmelzende Prismen. Das *Pikrat*, C_9H $.C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, fällt aus alkoholischer Flüssigkeit in he ben Nädelchen vom Schmelzpunkt 190° (uncorr.) nieder. *Bromäthylat*, $C_9H_6BrN.C_2H_5Br$, krystallisirt aus Alkoho 2 Mol. Krystallalkohol und ist citronengelb gefärbt. Nach Trocknen, wobei der Alkohol entweicht, schmilzt dasselb 216° (uncorr.). *Bromwasserstoffsaures γ-Monobromchinolindib* wird erhalten, wenn man eine Lösung von bromwasserstoffsa γ-Bromchinolin in Chloroform mit Brom (1 Mol.) versetzt. untere der beiden sich ergebenden Flüssigkeitsschichten er beim Stehen zu zinnoberrothen Krystallen vom Schmelz 76° (uncorr.), welche jenes Salz vorstellen. Das Product ve an der Luft dauernd Brom und liefert beim Erhitzen auf 200° ein neues *Dibromchinolin*, $C_9H_5Br_2N$. Letzteres wird Lösen der Reactionsmasse in verdünnter Salzsäure, Fälle Ammoniak, Ausziehen mit Aether, Umkrystallisiren aus A und Sublimiren in farblosen, bei 166° (uncorr.) schmelz Krystallen erhalten. — *p-Monobromchinolin* [4]) siedet bei (uncorr.) und erstarrt unterhalb 0° zu einer bei 18 bi (uncorr.) schmelzenden Krystallmasse. Bei der Oxydatio Kaliumpermanganat liefert es nur Chinolinsäure. Das *hydrat*, $C_9H_6BrN.HBr$, der Base ist leicht in Wasser löslic krystallisirt daraus in farblosen Nadeln, welche bei raschem Er

[1]) Die im Original stehende Gleichung ist unrichtig. — [2]) Ber 2872. — [3]) JB. f. 1881, 914; f. 1886, 909 ff., 930. — [4]) JB. f. 1882, f. 1886, 911.

bei etwa 256° (uncorr.) schmelzen. Das sehr leicht in Wasser lösliche *Chlorhydrat*, $C_9H_6BrN.HCl.H_2O$ [1]), schmilzt bei raschem Erhitzen bei 213° (uncorr) unter theilweiser Dissociation. Es bildet dendritenartige Aggregate. Das *Nitrat*, $C_9H_6BrN.HNO_3$ [1]), ist ziemlich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich und zeigt concentrisch angeordnete, bei 182° schmelzende Nadeln. Das *Sulfat*, $C_9H_6BrN.H_2SO_4.H_2O$, welches kleine Täfelchen vorstellt, ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 176°. Das *Dichromat*, $(C_9H_6BrN)_2.H_2Cr_2O_7$, bildet gelbe, in heifsem Wasser schwer lösliche Nädelchen, welche unter Zersetzung bei 109° (uncorr.) schmelzen. Das *Oxalat*, $C_9H_6BrN.H_2C_2O_4.H_2O$, erscheint aus Wasser in farblosen, bei 62° schmelzenden Nadeln. Das *Pikrat*, $C_9H_6BrN.C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, ergab sich als gelber, aus Nädelchen bestehender, bei 216 bis 217° (uncorr.) schmelzender Niederschlag. *p-Monobromchinolinäthylbromid*, $C_9H_6BrN.C_2H_5Br$, krystallisirt in röthlichen, bei 230° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. Das analog dem entsprechenden Derivate des γ-Bromchinolins gewonnene *bromwasserstoffsaure p-Monobromchinolindibromid* stellte eine orangerothe, krystallinische, sehr wenig beständige Masse vor, welche unter Zersetzung bei 70° schmolz und beim Erhitzen auf 200° anscheinend das *Dibromchinolin* [2]) vom Schmelzpunkt 125 bis 126° (uncorr.) lieferte. Das aus dem Präparate dargestellte *Bromhydrat* schmolz bei 213° (uncorr.). — *o-Monobromchinolin* wurde nach der Skraup'schen Chinolinsynthese [3]) aus o-Bromanilin dargestellt. Es ist ein farbloses, bei 300 bis 304° (uncorr.) siedendes, in der Kälte nicht erstarrendes Oel. Sein *Chlorhydrat* (+ H_2O) ist sehr leicht löslich und schmilzt bei 166° (uncorr.). Das *Chloroplatinat* (wasserfrei) fällt aus alkoholischer Flüssigkeit in hellgelben Nädelchen nieder. Auch das *Nitrat* (uncorr. Schmelzpunkt 90°) ist sehr leicht löslich, das *Dichromat*, $(C_9H_6BrN)_2.H_2Cr_2O_7$, hingegen ein orangerother, schwer löslicher, unter Zersetzung bei

---

[1]) JB. f. 1882, 1074; f. 1886, 911. — [2]) La Coste, JB. f. 1881, 914; vgl. auch Claus und Küttner, JB. f. 1886, 1593 f.: Brom gegen Chinolin-p-sulfosäure. — [3]) JB. f. 1881, 910.

168° (uncorr.) schmelzender Niederschlag. Das *bromwas*
saure o-Monobromchinolindibromid bildet orangerothe Kryst
welche unter Zersetzung von 90° ab schmelzen. Beim E
auf 200° giebt es ein bei 90° (uncorr.) schmelzendes, in fa
Nadeln sublimirendes, neues *Dibromchinolin*. — *m-Monob*
lin liefert bei der Skraup'schen Synthese (l. c.) zwei isomer
bromchinoline, zu deren Trennung am besten die versc
Löslichkeit der *Nitrate* in Wasser benutzt wird. Die a
leicht löslichen Nitrate erhaltene, flüssige Base bezeichn
selben vorläufig als *m-Monobromchinolin* und die aus dem
löslichen Salze abgeschiedene, feste Base als *ana-Monobro*
lin. — m-Bromchinolin siedet bei 280° (uncorr.) und erst
— 4° nicht. Seine *Salze* dissociiren schon unter 100
Chlorhydrat (+ H_2O) ist sehr leicht löslich und schmilz
Zersetzung bei 225°. Das *Chloroplatinat* (wasserfrei) ist
ber, sehr schwer löslicher Niederschlag. Das *Nitrat* (wa
ist leicht löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 165° (
Das schwer lösliche *Dichromat* (wasserfrei) stellt röthli
unter Zersetzung bei 190° (uncorr.) schmelzende Nädelch
m-Monobromchinolinäthylbromid erscheint aus Alkohol in fa
bei 290° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. *Bromwasserst*
m-Monobromchinolindibromid bildet orangerothe, leicht in
form lösliche, bei 107° (uncorr.) unter Zersetzung schm
Krystalle. Beim Erhitzen dieses Salzes auf 200° entst
Dibromchinolin, welches beim Krystallisiren aus Aether od
Sublimiren in farblosen, bei 119° (uncorr.) schmelzenden
resultirt. — *ana-Monobromchinolin* krystallisirt in Nad
Schmelzpunkt 32° und Siedepunkt 290° (uncorr.). Sein
hydrat (+ H_2O) ist sehr leicht löslich und schmilzt un
setzung bei 213°. Das *Chloroplatinat* (wasserfrei) ist e
lichgelber Niederschlag. Das in Wasser nicht leicht
Nitrat (wasserfrei) stellt bei 199° (uncorr.) unter Ze
schmelzende Nadeln vor. *ana-Monobromchinolinäthylbro*
scheint aus Alkohol in farblosen, bei 214° (uncorr.) schme
Nadeln. *Bromwasserstoffsaures ana-Monobromchinolind*
stellt weingelbe, unter Zersetzung bei 106 bis 107° (

schmelzende Kryställchen vor, welche bei 200° ein *Dibromchinolin* vom Schmelzpunkt 108° (uncorr.) geben.

A. Claus und A. Stiebel[1]) haben aus m-Nitroanilin neben dem m-Phenanthrolin[2]) auch *m-Mononitrochinolin*, $C_9H_6(NO_2)N$ (1 g), erhalten, indem Sie 10 g Nitranilin mit 2,6 g Pikrinsäure, 14 g Glycerin und 14 g Schwefelsäure reagiren liefsen. Es empfiehlt sich dabei, nach Verlauf der ersten sehr stürmischen Einwirkung, noch mehrere Stunden zu kochen. Die Trennung der beiden Basen von einander gelingt leicht mit Hülfe von kaltem Petroleumäther, in welchem das Nitrochinolin schwerer löslich ist. Letzteres krystallisirt aus heifsem Alkohol oder Wasser in langen, farblosen, bei 131,5° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. Sein *Chlorhydrat*, $C_9H_6(NO_2)N.HCl$, stellt lange, unter Zersetzung bei 225° (uncorr.) schmelzende Nadeln vor, welche in Contact mit Wasser dissociiren. Das in Wasser mäfsig leicht lösliche *Nitrat* bildet lange, platte, atlasglänzende Nadeln, das *Chloroplatinat*, $[C_9H_6(NO_2)N.HCl]_2.PtCl_4$, grofse, bernsteingelbe, prismatische Krystalle. — Bei der Reduction der Nitrobase mit der berechneten Menge Zinnchlorür in salzsaurer Lösung entsteht das in Aether, Chloroform u. s. w. leicht lösliche *m-Monoamidochinolin*, $C_9H_6(NH_2)N$, welches aus heifsem Alkohol in langen, haarfeinen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 186° (uncorr.) krystallisirt. Die Base ist mit Wasserdampf nicht flüchtig und liefert bei der Sublimation unter starker Verkohlung schön rothe, platte Nadeln.

Dieselben[3]) erhielten durch Nitriren von *p-Monochlorchinolin* bei 129° schmelzendes *p-Monochlor-m-nitrochinolin* (*m-Mononitro-p-chlorchinolin*).

J. Freydl[4]) besprach die Constitution der *β-Chinolinderivate* und der *m-Chlorchinoline*. — Das *β*- oder *m-Amidochinolin*[5]), welches aus Wasser in farblosen, bei 109 bis 110° schmelzenden Blättchen krystallisirt, liefert durch Lösen (3 g) in Salzsäure (2 Mol.) und Wasser (90 ccm), Zusatz von Natriumnitrit (1 Mol.) in 15 pro-

---

[1]) Ber. 1887, 3095. — [2]) Siehe La Coste, JB. f. 1883, 1316. — [3]) Ber. 1887, 1381. — [4]) Monatsh. 8, 580. — [5]) JB. f. 1883, 1319; f. 1884, 779.

centiger Lösung und Stehenlassen ein *Diazochinolinchlor*
schön rothen Krystallfäden. Wird sofort nach erfolgter I
tirung die Flüssigkeit in heifse Kupfercyanidlösung (bereit
8,06 g Kupfervitriol und 9 g Cyankalium) eingetröpfelt, nach
Erkalten filtrirt, mit Soda stark alkalisch gemacht, mit A
ausgeschüttelt und dieser Auszug verdunstet, so ergiebt
β-Cyanchinolin, $C_9H_6N(CN)$, welches aus verdünntem Alkol
weifsen, bei 87° schmelzenden Nadeln krystallisirt und mi
sogenannten *m-Cyanchinolin*[1]) identisch ist. Bei vierstün
Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150 bis 160° geh
β-Cyanchinolin in die m-Chinolinbenzmonocarbonsäure
Skraup und Schlosser[2]) oder ana-Chinolinbenzmonoca
säure von Skraup und Brunner[3]) (Schmelzpunkt ob
357°) über, welche aus m-Amidobenzoësäure hervorgeht[2]).
nach ist das sogenannte β- oder m-Amidochinolin jet
ana-Monoamidochinolin aufzufassen, ebenso wie das *Mononitro*
lin[4]), aus welchem es hervorgeht, und das zugehörige, sogen
β-(m-) Oxychinolin[5]) ana-Derivate sind. — Als das *ana-A*
chinolin (3 g) in salzsaurer Lösung diazotirt, die Flüssigke
dann in heifse Kupferchlorürlösung eingetröpfelt und di
Schwefelwasserstoff ausgefällte Lösung mit Alkali und W
dampf destillirt wurde, resultirte das von La Coste[6]) beschri
sogenannte *m-Monochlorchinolin* vom Schmelzpunkt 31°, w
somit in Wahrheit *ana-Monochlorchinolin* ist. Das isc
flüssige, sogenannte *m-Monochlorchinolin* von La Coste[6]) i
mit in der That das m-Derivat. Es ist jedoch zu bemerken
das *Dichromat* des ana-Chlorchinolins bei 120° schmolz, wä
La Coste für Sein Salz 165° angab, sowie dafs das *Nitrod*
der ana-Base bei 140° schmolz, während La Coste[7]) fü
α-Nitro-m-chlorchinolin 185 bis 186° gefunden hatte. Im Uel
zeigten die Dichromate und die Nitroproducte beziehung
die gleichen Eigenschaften.

---

1) JB. f. 1882, 1082. — 2) JB. 1881, 912. — 3) JB. f. 1886, 900. —
f. 1884, 779. — 5) JB. f. 1883, 1318; f. 1884, 779. — 6) JB. f. 1885, 9
7) JB. f. 1884, 1376; f. 1885, 964.

G. v. Georgievics[1]) hat die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure[2]) (7 Thle.) auf *Chinolin* bei achtstündigem Erhitzen auf 300° studirt. Die mit Wasser verdünnte, mit Aetzbaryt von Schwefelsäure befreite, filtrirte und stark eingedampfte Flüssigkeit liefs *p-Chinolinmonosulfosäure*, $C_9H_7NSO_3$[3]), auskrystallisiren, von welcher die Mutterlauge noch mehr lieferte. Es wurde auch das bei 120° getrocknete *Baryumsalz*, $(C_9H_6NSO_3)_2Ba$, analysirt. Letzteres lieferte beim Destilliren mit Cyankalium das bei 131° schmelzende *p-Cyanchinolin*[3]) und dieses beim Verseifen mit concentrirter Salzsäure die (bei 280 bis 290° schmelzende) *p-Chinolinbenzmonocarbonsäure*[4]). Durch Schmelzen der Sulfosäure mit Aetzkali (8 Thln.) bei 135 bis 180° resultirte *p-Oxychinolin*[5]). Die Ausbeute an p-Monosulfosäure betrug etwa 60 Proc. der theoretischen. Das Auftreten einer zweiten Sulfosäure konnte hier (bei 300°) nicht beobachtet werden. Dagegen entstand bei 250° auch *Chinolin-o-monosulfosäure*[6]). Ob daneben etwas Chinolin-m-monosulfosäure[6]) entstanden war, liefs sich nicht entscheiden. Von den drei Monosulfosäuren scheint die o-Verbindung die unbeständigste und das p-Derivat das stabilste zu sein.

Derselbe[7]) fand bei der Weiterführung obiger Versuche über die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf *Chinolin*, dafs die *p-Chinolinmonosulfosäure* bei Temperaturen von 240 bis 250° an, bei 220 bis 230° dagegen *o-Chinolinmonosulfosäure*[8]) entstehe; sowie ferner, das letztere (die o-Sulfosäure) durch achtstündiges Erhitzen mit der siebenfachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 250 bis 300° sich in erstere (die p-Sulfosäure) verwandle[9]). Es scheint sich hierbei übrigens nicht um eine

---

[1]) Monatsh. Chem. 8, 577. — [2]) Lubavin, JB. f. 1869, 708; Bedall und O. Fischer, JB. f. 1882, 1081; O. Fischer und Riemerschmid, daselbst. — [3]) JB. f. 1884, 1339. — [4]) JB. f. 1881, 912; f. 1884, 1340. — [5]) JB. f. 1882, 1083. — [6]) JB. f. 1882, 1081. — [7]) Monatsh. Chem. 8, 639 bis 646. — [8]) La Coste und Valeur, sowie O. Fischer, dieser JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe. — [9]) Diese Umwandlung ist auch in einem Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik beschrieben; vgl. diesen JB.: Technische Chemie. Dieselbe entspricht ganz dem von Weidel (JB. f. 1881, 941) beobachteten Uebergange der o- in die sogleich zu berührende p-Sulfocinchoninsäure.

intramolekulare Atomverschiebung zu handeln, da inte
Chinolin abgespalten wird; die Ausbeute an p-Chinolinsul
bei dieser Reaction belief sich auf 70 Proc. Eine andere,
Säure war daneben nicht aufzufinden. Ebensowenig bilde
eine solche beim Erhitzen der p-Sulfosäure mit Schwe
auf Temperaturen über 300°. — Die p-Chinolinsulfosäure
durch langsame Krystallisation aus verdünnter Lösung in
Nadeln gewonnen, welche nach Köchlin aus der mon
Combination (110) (001) bestanden, mit dem Axenver
$a:b = 1,3514:1$ und dem Neigungswinkel $\beta = 66^{0} 46' 26''$.
γ-Carbonsäure des Chinolins, die *Cinchoninsäure*, wurde
acht- bis zehnstündiges Erhitzen mit der sechs- bis siebe
Menge concentrirter Schwefelsäure auf 290 bis 300° an
p-Sulfocinchoninsäure, $C_9H_5N(COOH_{[\gamma]}, SO_3H_{[p]}) . 2H_2O$
geführt, welche mit der nach Weidel (siehe Note [8]) a
bereiteten Säure identisch war. — Auf *p-Oxychinolin*
Schwefelsäure bei höherer Temperatur nur oxydirend e
Bezug auf diesen Körper wurde noch die Beobachtung g
dafs derselbe beim Sättigen seiner Lösung in Kali mit
säure eine krystallinische Fällung: *p-Oxychinolin-Mono*
carbonat, gebe.

E. Lellmann und G. Lange [1]) machten weitere [2]) M
lungen über die aus *m-Monoamidobenzolmonosulfosäure*
Skraup'schen Chinolinsynthese [3]) hervorgehende *Chinoli*
monosulfosäure, $C_9H_6N(SO_3H)$. Behufs Darstellung der le
wurde jene Säure (5 g) mit Nitrobenzol (4 bis 5 g) —
besser mit Nitrophenol —, Glycerin (20 g) und conce
Schwefelsäure (25 g) vorsichtig erwärmt und später 6 S
auf 155 bis 160° erhitzt, nach dem Abkühlen auf 80° mit
versetzt, mit Wasserdampf destillirt und der Rückstan
Barytwasser alkalisch gemacht. Das Filtrat ergab nac
Entfärben mit Thierkohle, Ausfällen des Baryums mit Sc
säure und Einengen concentrisch gruppirte Nadeln der Ch
sulfosäure, welche nach wiederholtem Umkrystallisire

---

[1]) Ber. 1887, 1446. — [2]) Dieser JB. S. 994. — [3]) JB. f. 1881, 91

Wasser unter Anwendung von Thierkohle farblose Nadeln bis Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser vorstellte. Nach A. Leppla ist ihr Krystallsystem das monosymmetrische; $a:b:c = 0{,}8873 : 1 : 0{,}7718$ und $\beta = 64^0 31'$. Von Formen zeigten sich (001) $0P$, (110) ∞P und $(\bar{1}11) P$, von Winkeln $(110):(1\bar{1}0) = 77^0 24'$, $(110):(001) = 70^0 23'$ und $(\bar{1}11):(001) = 59^0 12'$. Das *Calciumsalz*, $(C_9H_6NSO_3)_2Ca . 5H_2O$, ist in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt in Nadeln. Die Säure erwies sich als identisch mit einer von La Coste und Valeur[1]) beim Sulfoniren von *Chinolin* erhaltenen *Chinolinmonosulfosäure*, welche entgegen den Angaben der Letzteren ebenfalls mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. — Behufs Darstellung der entsprechenden *Chinolin-ana-monocarbonsäure* wurde das trockene Natriumsalz der Sulfosäure mit Cyankalium in einem heißen Luftstrome der Destillation unterworfen. Das gewaschene Destillat lieferte mit verdünnter Salzsäure und Platinchlorid das in kleinen Nädelchen krystallisirende *Chloroplatinat*, $[C_9H_6N(CN) . HCl]_2 . PtCl_4$, des *Cyanchinolins*, aus welchem letzteren bei eintägigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 140° die Carbonsäure entstand. Diese erwies sich als identisch mit der von Lellmann und Alt[2]) aus m-Amidobenzoësäure erhaltenen achten Chinolin-ana-monocarbonsäure vom Schmelzpunkt 338°, welche jetzt als *Pseudochinolin-ana-monocarbonsäure* bezeichnet wird. Ihr *Chloroplatinat* krystallisirt in kleinen, schwer löslichen Nadeln. Das *Zinksalz*, $(C_9H_6NCO_2)_2Zn$, resultirt als weißer, krystallinischer Niederschlag.

Dieselben[3]) haben weitere[4]) Beweise dafür beigebracht, daß der aus *m-Amidobenzolsulfosäure* entstehenden *Chinolinmonosulfosäure* die ana-Stellung zukommt, indem Sie aus o-Bromchinolin-ana-sulfosäure durch Reduction dieselbe Tetrahydrochinolin-ana-sulfosäure erhielten, welche aus obiger Chinolinsulfosäure hervorgeht. — Um die *o-Monobromchinolin-ana-monosulfosäure*, $C_6H_2(Br, SO_3H)=C_3H_3N$, darzustellen, wurde von der

[1]) Dieser JB.: Sulfosäuren der aromat. Reihe (Ber. 20, 95); siehe auch Valeur, Inaugural-Dissertation. Tübingen 1886. — [2]) Dieser JB. S. 994. — [3]) Ber. 1887, 3084. — [4]) Dieselben, vorstehende Abhandlung.

p-Monobrom-m-amidobenzolmonosulfosäure [1]) ausgegangen.
Calciumsalz der zur Bereitung der letzteren dienenden *p-*
brombenzolmonosulfosäure ergab sich, abweichend von
lich's [1]) Angaben, in gut ausgebildeten Krystallen vo
Zusammensetzung $(C_6H_4BrSO_3)_2Ca . 2H_2O$, welche nach
monoklin sind. $\grave{a}:\bar{b}:\grave{c}$ war $= 0,5872 : 1 : 0,5168$, $\beta = 85^0 1$
Die Krystalle haben prismatischen oder auch, durch Vor
von $\infty P \grave{\infty}$ (010), tafelförmigen Habitus. Die Spaltbarkeit is
kommen nach letzterer Fläche, die Ebene der optischen
senkrecht zu dieser. Die p-Monobrom-m-amidobenzolmon
säure bildet, unterschiedlich von Goslich's [1]) Angaben,
ein undeutlich krystallinisches Pulver, sondern sie kryst
aus Wasser in gut ausgebildeten Säulen und Tafeln mi
1 Mol. Wasser. Diese Säure (5 g) wurde, behufs Darstellun
o-Bromchinolin-ana-sulfosäure, mit o-Nitrophenol (6 bi
Glycerin (20 g) und Schwefelsäure (25 bis 27 g) sechs St
auf 155 bis 160° erhitzt, das Rohproduct mit Wasser ver
mit Wasserdampf destillirt, der Rückstand mit etwas
schüssigem Aetzbaryt neutralisirt, aus dem Filtrate das B
durch Schwefelsäure genau ausgefällt und das nunmehrig
trat vorsichtig eingedampft. Die o-Bromchinolin-ana-
säure krystallisirt in glänzenden Blättchen oder Nadel
1 Mol. Wasser. Ihr *Calciumsalz*, $[(C_9H_5BrNSO_3)_2Ca]_2 . 1$
bildet lange, fast farblose, in Wasser leicht lösliche N
Diese Säure mufs ihrer Bildung nach die Constitutions
$C_9H_5(N_{[1]}, Br_{[2]}, SO_3H_{[6]})$ besitzen. Wird dieselbe acht St
lang mit Zinn und concentrirter Salzsäure erwärmt, so e
Tetrahydrochinolin-ana-monosulfosäure, $C_6H_3(SO_3H)=C$
welche durch Ausfällen des Zinns nach dem Verdünne
Schwefelwasserstoff, Verjagen der Hauptmenge der Sal
durch Schwefelwasserstoff, Eindampfen und Erkaltenlass
kleinen Blättchen, Täfelchen oder Nadeln mit 1 Mol. Kr
wasser resultirt. Kaliumdichromat und Schwefelsäure
die Lösungen dieser Säure braun; Eisenchlorid erzeugt

---

[1]) Goslich, JB. f. 1876, 632.

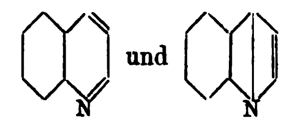
in der Kälte eine braune, allmählich in Purpurfarbe und beim Erhitzen schliefslich in Grasgrün übergehende Färbung. Aehnlich wirken Platin- und Goldchlorid. Die wasserhaltige Säure krystallisirt in zwei verschiedenen, leicht in einander überführbaren Modificationen. Aus verdünnteren Lösungen resultirt die rhombische, aus concentrirteren die monosymmetrische. Für die erstere Modification fand A. Leppla $a:b:c = 0{,}5041 : 1 : 0{,}7511$. Es waren meistens nur die drei Pinakoïde (001) $\infty\breve{P}\infty$, (100) $\infty\bar{P}\infty$ und (001) $0P$, manchmal auch die zwei Domen (101) $\bar{P}\infty$ und (102) $^1/_2\bar{P}\infty$, sowie einmal die Pyramide (111) P vertreten. Die Fundamentalwinkel waren (111) : (100) $= 40^0 112'$ und (100):(101) $= 33^0 52'$. Die Spaltbarkeit erwies sich als vollkommen nach (001), als Ebene der optischen Axen die Fläche (010). Für die monosymmetrische Modification ergab sich $a:b:c = 0{,}4855 : 1 : 0{,}5298$, $\beta = 55^0 10'$. Es zeigten sich die Formen (010) $\infty P\grave{\infty}$, ($\bar{1}$11) P und (102) — $^1/_2 P\bar{\infty}$, sowie die Fundamentalwinkel $m:m = 43^0 27'$ und $r:m = 88^0 58'$. Die Spaltbarkeit war vollkommen nach (010).

E. Lellmann[1]) besprach das Vorhandensein zweier Reihen von *ana-Chinolinderivaten*, indem Er an die von Ihm in Gemeinschaft mit Alt[2]) und Lange[3]) gemachten Beobachtungen anknüpft. — Die von Lellmann und Lange[3]) aus *m-Amidobenzolmonosulfosäure* erhaltene *Chinolin-ana-monosulfosäure* giebt bei der Reduction dieselbe *Tetrahydrochinolinmonosulfosäure* [3]), welche aus der *o-Monobromchinolin-ana-monosulfosäure* hervorgeht. — Beim Sulfoniren des *Chinolins* entsteht neben viel *Chinolin-o-monosulfosäure*[4]) eine geringe Menge jener Chinolin-ana-sulfosäure, welche letztere von der von Fischer und Riemerschmid[4]) neben der o-Säure in geringerer Menge erhaltenen zweiten (*m-* oder *β-*)*Chinolinmonosulfosäure* verschieden ist. Behufs der Ausführung der Sulfonirung wurde *Chinolin* (1 Thl.) mit rauchender Schwefelsäure (5 Thln. einer Lösung von 1 Thl. Anhy-

[1]) Ber. 1887, 2172. — [2]) Dieser JB. S. 998. — [3]) Dieser JB. S. 1004, 1005. — [4]) O. Fischer und Riemerschmid, JB. f. 1882, 1081; Riemerschmid, JB. f. 1883, 1318.

drid in 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure) auf 180 bis
erhitzt, bis kein freies Chinolin mehr vorhanden war.
Versetzen der Masse mit viel Wasser fiel nur die Chi
o-monosulfosäure aus. Als das Filtrat mit kohlensaurem B
nahezu neutralisirt und das Filtrat eingeengt wurde,
sich zunächst noch eine Krystallisation der o-Säure, wä
die späteren Ausscheidungen die ana-Säure enthielte
Das der letzteren entsprechende *Dioxychinolin*, C_9N_5 (O
entsteht durch Schmelzen der Säure mit sehr viel Ae
bis die Masse wieder dünnflüssiger sowie hellbraun
Aus der Lösung des Reactionsproductes in Wasser fäll
der Neutralisation mit Essigsäure das Dioxychinolin
wenig Monooxychinolin aus. Die Trennung der beiden
basen von einander gelingt leicht durch Lösen ihres Gem
in der eben ausreichenden Menge heifser, concentrirter
säure und Erkaltenlassen. Es scheidet sich alsdann
Chlorhydrat des Dioxychinolins in glänzenden, gelben N
aus, welche beim Contact mit Wasser sofort dissociiren.
so gewonnene freie Dioxychinolin wird aus seiner Lösu
siedendem Alkohol durch vorsichtigen Zusatz von Wass
glänzenden, grünlichbraunen Nadeln abgeschieden, welch
von 260° ab bräunen und bei 320° noch nicht schmelze
höherer Temperatur schmilzt die Verbindung unter starke
setzung. Die gebräuchlichen Lösungsmittel nehmen die
ziemlich schwer auf. Ein *Chloroplatinat* konnte nicht gew
werden. Aus der obigen Lösung des salzsauren *Monooxychi*
fällt Platinchlorid in kleinen Blättchen das *Chloropl*
$[C_9H_6(OH)N.HCl]_2.PtCl_4.4H_2O$, dieser Base, welches au
dünnter Salzsäure in Nadeln krystallisirt. Das aus diesem
durch Zerlegen des letzteren mit Schwefelwasserstoff und
sichtiges Neutralisiren des eingedampften Filtrates mit ko
saurem Ammonium in silberglänzenden Blättchen erhaltene
ana-Monooxychinolin, $C_9H_6(OH)N$, bräunt sich von 210° a
schmilzt bei 224°. Beim Schmelzen mit überschüssigem Ae
geht diese Base theilweise in obiges Dioxychinolin über.
beschriebene ana-Oxychinolin ist identisch mit dem *β-Oxychi*

welches Skraup[1]) aus dem bei 109 bis 110° schmelzenden (*β-)Amidochinolin*[2]) erhalten hatte. Letzteres und das bei 72° schmelzende *(m-)Mononitrochinolin* von Claus und Kramer[3]), aus welchem ebenfalls jenes Amidoderivat hervorgeht, gehören somit gleichfalls der *ana*-Reihe an. Auch das *β*- oder *m-Oxychinolin* (Schmelzp. 224 bis 228°) von Riemerschmid[4]) ist identisch mit obigem ana-Oxychinolin, welches somit ebenfalls aus des Letzteren *Chinolinmonosulfosäure* entsteht. Diese Säure ist daher ebenfalls eine *Chinolin-ana-monosulfosäure.* Zwecks der Unterscheidung der beiden ana-Sulfosäuren nennt Lellmann die von Ihm und Lange[5]) aus *m-Amidobenzolsulfosäure* gewonnene Chinolin-ana-sulfosäure vorläufig *Pseudochinolin-ana-monosulfosäure.* Die beiden ana-Sulfosäuren lassen sich auf die beistehenden Chinolinformeln zurückführen:



W. v. Miller und Fr. Kinkelin[6]) haben *α-(m-)Mononitrophenyl-p-methoxychinolin* und Derivate desselben dargestellt. — *m-Mononitrozimmtaldehyd* (100 g) wurde mit *p-Anisidin* (80 g) und concentrirter Salzsäure (150 g) 3 bis 4 Stunden auf 160° erhitzt, die Schmelze mit salzsäurehaltigem Alkohol ausgekocht, die Lösung mit concentrirter Natronlauge gefällt, der harzige Niederschlag mit heifsem Benzol ausgezogen, die Lösung verdampft, der krystallinische Rückstand mit kaltem Benzol gewaschen und aus heifsem umkrystallisirt. Das so resultirende α-(m-)Nitrophenyl-p-methoxychinolin, $C_{15}H_9N_2O_2(OCH_3)$, stellt gelbliche, bei 130° schmelzende, sehr schwer in Alkohol lösliche Nadeln vor. Seine *Salze* werden durch Wasser zersetzt. Das *Chlorhydrat* und das *Platindoppelsalz* krystallisiren aus heifsem, verdünntem, salzsäurehaltigem Alkohol in langen, feinen Nadeln. — *α-(m-)Monoamidophenyl-p-methoxychinolin*, $C_{15}H_{11}N_2(OCH_3)$, entsteht glatt beim Eintragen der Nitrobase in eine warme Lösung von Zinnchlorür in salz-

[1]) JB. f. 1884, 791. — [2]) JB. f. 1883, 1319. — [3]) JB. f. 1885, 966. — [4]) JB. f. 1882, 1081; f. 1883, 1318. — [5]) Dieser JB. S. 1004, 1005. — [6]) Ber. 1887, 1919.

saurem Alkohol, wobei sich das *Zinnchlorürdoppelsalz* in
glänzenden Nadeln ausscheidet. Beim Eintragen des letzt
concentrirte Natronlauge fällt die freie Amidoverbindung
aus, welches aus heifsem, verdünntem Alkohol in farblos
127° schmelzenden, irisirenden Nadeln krystallisirt, sich le
starkem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Benzol,
in heifsem Wasser löst. Es scheinen drei Reihen von
dieser Base zu existiren, nämlich basische, neutrale und
Die neutralen Salze sind intensiv gelb gefärbt und krysta
sehr schön. Sie lösen sich in Wasser mit intensiv gelber
und theilweiser Zersetzung in basische Salze, in verd
Säuren unter Bildung saurer Salze, deren Lösungen farbl
und, aufser den halogenwasserstoffsauren Salzen, schön bl
fluoresciren. Das *Sulfat*, $C_{16}H_{14}N_2O.H_2SO_4.2H_2O$, kryst
aus heifser, verdünnter Schwefelsäure in concentrisch gru
gelben, schwer in Wasser, sehr schwer in verdünnter Sc
säure löslichen Nädelchen. Das *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{14}N_2O$
$.H_2O$, scheidet sich aus verdünnter Salzsäure in gelben P
das *Chloroplatinat*, $C_{16}H_{14}N_2O.2HCl.PtCl_4.H_2O$, in d
glänzenden Prismen aus. — *α-(m-)Monoamidophenyl-p-m*
hydrochinolin, $C_{16}H_{18}N_2O$, entsteht aus der vorigen Bas
leicht durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in der Hitze.
Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Eind
scheidet sich das *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{18}N_2O.2HCl$, in Tafe
welche ziemlich leicht von Wasser und sehr schwer von verd
Salzsäure aufgenommen werden. Die freie Base schmilzt b
sie ist krystallinisch. Platinchlorid erzeugt in der salzsauren
einen braunen, amorphen Niederschlag, Eisenchlorid ein
braune, in Dunkelgrün übergehende Färbung. — *α-(m-)Hy*
phenyl-p-methoxychinolin, $C_{16}H_{13}NO_2$, wurde durch Ve
einer verdünnten schwefelsauren Lösung (500 ccm) von
Amidophenyl-p-methoxychinolin (5 g) mit der berechneten
Natriumnitrit, Aufkochen, Filtriren in der Hitze und Zu
von Ammoniak als bald krystallisirendes Harz erhalten.
scheint aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmel
188°. Das *Natriumsalz* krystallisirt aus concentrirter N

lauge in farblosen Blättchen. Das *Chlorhydrat* und das *Sulfat* sind gelb und in säurehaltigem Wasser sehr schwer löslich. Eine verdünnte schwefelsaure Lösung der Base giebt durch Zusatz von Chlorwasser, Auflösen der eintretenden Trübung durch wenig Natronlauge und Zusatz von Ammoniak die dem Chinin eigenthümliche dunkelgrüne Färbung. — *α-(m-)Hydroxyphenyl-p-methoxyhydrochinolin*, $C_{16}H_{17}NO_2$, entsteht beim mehrstündigen Erhitzen der vorigen Verbindung mit Zinn und alkoholischer Salzsäure, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Durch Verdünnen mit viel Wasser, Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff, Filtriren in der Hitze und Eindampfen ergiebt sich das *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{17}NO_2 . HCl$, in kleinen Tafeln, welche aus heifser, verdünnter Salzsäure in farblosen Blättchen krystallisiren und schwer von kaltem Wasser aufgenommen werden. Eisenchlorid färbt diese Lösung intensiv grün, namentlich stark in Gegenwart von Salzsäure. Das durch Soda gefällte freie Phenol krystallisirt aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in schiefen, bei 110 bis 111° schmelzenden, sehr leicht in Alkohol und Aether löslichen Täfelchen. Das *Sulfat* ist in Wasser und verdünnten Säuren leicht löslich und krystallisirt in grofsen Tafeln, während das in Wasser leicht, in Natronlauge schwer lösliche *Natriumsalz* farblose Blättchen vorstellt. — *p-Methoxydichinolyline*, $C_{19}H_{14}N_2O$, entstehen bei zweistündigem Erhitzen von α-(m-)Amidophenyl-p-methoxychinolin (25 g) mit Glycerin (90 g), concentrirter Schwefelsäure (75 g) und o-Nitrophenol (20 g). Man destillirt überschüssiges o-Nitrophenol mit Wasserdampf über und fällt die rückständige Flüssigkeit mit Natronlauge. Im Filtrat ist o-Oxychinolin enthalten. Der Niederschlag wird mit heifsem Alkohol ausgezogen, die Lösung eingeengt und hingestellt, worauf das eine p-Methoxydichinolylin, welches Dieselben mit α- bezeichnen, auskrystallisirt. Aus der Mutterlauge wird durch Aether eine harzige Masse gefällt, das Filtrat zum Syrup eingedampft und dieser mit Aether angerührt. Es scheidet sich alsdann das zweite, mit β- bezeichnete p-Methoxydichinolylin in Krystallen aus, welche noch geringe Mengen der α-Verbindung enthalten. Die beiden Producte werden aus wenig Alkohol umkrystallisirt,

wobei die α-Base sich zuerst ausscheidet. Die Mutterlauge w
verdampft, der syrupöse Rückstand in Aether gelöst, die Lös
durch Ligroïnzusatz von Verunreinigungen befreit und sod
verdunsten lassen, wobei das β-Derivat auskrystallisirt. —
Krystalle der α-Verbindung schmelzen bei 151°, destilliren
unter partieller Zersetzung und stellen nach Haushofer
dünne, monokline Täfelchen vor. Sie sind in heifsem Wa
schwer, in Aether leichter, in Alkohol ziemlich und in Be
sehr leicht löslich. Die beiden letzteren Lösungen fluoresc
blau. Von Wasser werden die gelben *Salze* mit gelber Fa
und schwach blauer Fluorescenz aufgenommen, von viel Wa
aber zersetzt. Das *Sulfat* ist ein leicht in Wasser, sch
in Alkohol lösliches, krystallinisches Pulver. Das *neu*
Chlorhydrat, $C_{19}H_{14}N_2O.2HCl.2H_2O$, erscheint aus heif
salzsäurehaltigem Alkohol in concentrisch gruppirten Nad
Wasser und Alkohol zerlegen dasselbe. Bei 100° geht das
in das *basische*, $C_{19}H_{14}N_2O.HCl$, über, welches bei 100° flüc
sowie in kaltem Wasser mit gelber Farbe löslich ist. Beim
wärmen scheidet diese Lösung einen Theil der Base ab.
Chloroplatinat, $C_{19}H_{14}N_2O.2HCl.PtCl_4.2H_2O$, resultirt
eigelber, krystallinischer Niederschlag. Aus dessen Lösun
verdünnter, heifser Salzsäure krystallisirt beim Erkalten das
$[C_{19}H_{14}N_2O.HCl]_2.PtCl_4$ in schönen, langen Nadeln her
Beim Erhitzen der Base mit Jodmethyl unter Druck auf
entsteht das *Jodmethylat*, $C_{19}H_{14}N_2O.CH_3J$, ein gelbes, kryst
nisches, schwer in Wasser und Alkohol lösliches Pulver, wel
sich beim Umkrystallisiren zersetzt. — Das (β-)p-Methoxyd
nolylin schmilzt bei etwa 120° und krystallisirt aus einem
mische von Aether und Ligroïn in weifsen Blättchen, aus Ae
in flachen, nach Haushofer monoklinen Prismen. Es ist
leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether löslich.
Lösungen in Alkohol und Aether fluoresciren blau. Aus heif
salzsäurehaltigem Alkohol krystallisirt das *Chlorhydrat* in gel
wasserhaltigen Nadeln. Das *Chloroplatinat*, $C_{19}H_{14}N_2O.2$
$.PtCl_4$, ist ein allmählich krystallinisch werdender, in heif
salzsaurem Wasser unverändert löslicher Niederschlag.

A. W. Hofmann[1]) hat ausführliche Mittheilungen über das *Chinolinroth* gemacht, welches Jacobsen und Reimer[2]) durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf ein Gemisch (Theerchinolin) von Chinolin und Chinaldin erhalten hatten. Zur Darstellung des Farbstoffs soll man nach G. Zierold am besten 100 g Steinkohlentheerchinolin vom Siedepunkt 235 bis 240° mit 25 g Chlorzink auf dem Wasserbade erhitzen und langsam (in drei bis vier Stunden) 40 g Benzotrichlorid hinzutropfen lassen. Das Product wird mit dünner Kalkmilch (10 g Aetzkalk auf 100 ccm Wasser) destillirt, die rückständige Flüssigkeit in der Hitze filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Beim Erkalten scheidet sich in rothen Kryställchen der *Farbstoff* ab, welcher durch mehrmaliges Lösen in heifsem Wasser und Fällen mit Salzsäure, Auskochen mit dieser Säure und schliefsliches Umkrystallisiren aus Alkohol rein gewonnen wird. Bei der Darstellung des Farbstoffs soll die Temperatur der Reactionsmasse 120 bis 130° nicht übersteigen. Bei Ersatz des Chlorzinks durch Salzsäure mufs länger und stärker (auf etwa 150°) erhitzt werden. Letzteres Verfahren giebt schlechtere Ausbeuten an Roth als das erstere, bei welchem nur 5 Proc. des Chinolins in Farbstoff übergehen und 50 Proc. zurückgewonnen werden. Das wiedergewonnene Chinolin lieferte bei neuen Operationen noch schlechtere Ausbeuten an Roth. Die zweimal benutzte Base gab gar kein Chinolinroth mehr. Erst nach Ausführung der vorstehenden, noch nicht vorher publicirten Versuche haben Jacobsen und Reimer[2]) constatirt, dafs zur Bildung des Farbstoffs die Gegenwart von Chinaldin erforderlich ist, nachdem O. Fischer[3]) zuvor angegeben hatte, dafs reines Theerchinolin kein Roth liefert. Hofmann theilt nun weiter mit, dafs bei Anwendung eines Gemisches gleicher Moleküle Chinolin und Chinaldin die Ausbeute an Farbstoff nur 1 bis 1,5 Proc. beträgt, und dafs letzterer in den Eigenschaften und in der Nüance etwas von dem aus Theerchinolin gewonnenen abweicht. *Isochinolin* liefert, allein

---

[1]) Ber. 1887, 4; Berl. Akad. Ber. 1887, 3. — [2]) JB. f. 1882, 1314. — [3]) In der JB. f. 1883, 1316 [3] citirten Abhandlung.

angewendet, mit Benzotrichlorid kein Chinolinroth, dage ziemlich guter Ausbeute ein Roth, wenn ihm 1 Thl. Chi beigemischt wird, und zwar dann schon bei 120°. Das gemisch lieferte 9 bis 12 Proc. Farbstoff. Durch Erhitze Isochinolin mit Chinaldin, Benzaldehyd und Chlorzink er *Benzylidenchinolin.* Das aus Isochinolin bereitete Roth *chinolinroth*) stimmt mit dem aus rohem Chinolin gewo Chinolinroth ziemlich, aber nicht ganz überein. Der Fa löst sich schwer in kaltem, viel leichter in heifsem Wasser aus heifser, verdünnter, wässeriger Lösung durch Salzsäu geschiedenen Krystalle des Isochinolinroths bilden dünne chen bis Prismen, die nach A. Fock monosymmetrisch $a:b:c$ ergab sich $= 0,9783:1:1,3651$; $\beta = 54^0\ 24'$. Es sich die Formen (110), (011) und (001), sowie die Winkel $:(1\bar{1}0) = 77^0$, $(011):(0\bar{1}1) = 95^0\ 58'$ und $(011):(\bar{1}10) =$ Die wässerigen und alkoholischen Lösungen sind carmoi gefärbt und fluoresciren grün. Sie färben Wolle und Seide aber nicht echt, rosa. Das Isochinolinroth, $C_{26}H_{19}N_2Cl$, i hygroskopisch. Es entsteht nach einer analogen Reacti das Malachitgrün, gemäfs der Gleichung: $C_9H_7N +$ ($+ C_7H_5Cl_3 = C_{26}H_{19}N_2Cl + 2HCl$. Aus einer heifsen rigen oder alkoholischen Lösung des Farbstoffs fällt Platin das carmoisinrothe, kaum krystallinische *Chloroplatinat*, $(C_{26}H_1$ $.PtCl_4$, welches in Wasser, Alkohol und Salzsäure unlösl Kochende Salzsäure zersetzt es nicht. — Das *Chloroplati* *Chinolinroths* (aus gewöhnlichem Chinolin) wurde in der g Weise erhalten. Es ist violettroth gefärbt und hat di liche Zusammensetzung, $(C_{26}H_{19}N_2Cl)_2.PtCl_4$, wie das vorig Das Chinolinroth besitzt demnach nicht minder die gleiche $C_{26}H_{19}N_2Cl$, wie das Isochinolinroth. — Bei der Behandlu Zink und Salzsäure entsteht, unter rascher Entfärbu Lösung, aus dem Isochinolinroth eine noch zu untersu *Leukobase.* Bei 8- bis 10stündigem Erhitzen des Roths mi schüssigem, concentrirtem, alkoholischem Schwefelammoni 200° resultirten eine Krystallmasse und eine dunkelrothe keit. Erstere lieferte durch Umkrystallisiren aus heifsem



schöne, goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 231°, die bei stärkerem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Diese *Substanz*, $C_{19}H_{14}N_2$, ist nicht in Wasser, schwer in Aether und Benzol, leichter in Schwefelkohlenstoff, leicht in Phenol löslich. Sie hat schwach basischen Charakter. Die gelbrothe Lösung der Verbindung in verdünnter Salzsäure liefert farblose Nädelchen eines *Chlorhydrats*. Ein einheitliches *Chloroplatinat* wurde nicht erhalten. Die von jenen Krystallen abfiltrirte rothe Flüssigkeit enthielt Benzylmercaptan. Für die Bildung der beiden Producte aus dem Isochinolinroth stellt Hofmann die Gleichung auf: $C_{26}H_{19}N_2Cl + H_2S + H_2 = C_{19}H_{14}N_2 + C_7H_8S + HCl$. — Mit Salzsäure liefert das *Isochinolinroth* neben basischen Producten Benzaldehyd. Letzterer entstand auch bei der Oxydation des Farbstoffs. Bei der Destillation des Roths mit Kalk oder für sich entstehen basische Producte in geringer Menge. Die Destillation mit Zinkstaub (6 Thln.) gab ein dickes, gelbes Oel (Ausbeute 40 Proc. vom Roth), dessen Lösung in Salzsäure auf Zusatz von Alkali ein Gemisch von Basen abschied. Letzteres begann bei 240° zu sieden. Die oberhalb 300° übergehenden Antheile setzten Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 86 bis 86,5° schmolzen. Das *Chloroplatinat*, $(C_{17}H_{15}N . HCl)_2 . PtCl_4$, dieser *Base*, $C_{17}H_{15}N$, ist ein krystallinischer Niederschlag. — Dem *Chinolinroth* kann die Formel $C_6H_5C \equiv [-C_9H_6N, -C_{10}H_8N, -Cl]$ beigelegt werden. — Bei längerem Erhitzen von *Chinolin* und *Isochinolin* mit Methylenjodid auf 180° entstand kein Roth. — Das Isochinolinroth giebt in concentrirter Lösung mit Natronlauge eine Fällung, die sich in Wasser wieder löst. Aehnliche Niederschläge erzeugen Salz-, Salpeter-, Schwefel- und Oxalsäure. Dagegen sind die durch Quecksilber-, Zinn-, Cadmium- und Zinkchlorid bewirkten Fällungen in Wasser unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst das Chlorid unter Abspaltung von Salzsäure. Die farblose Flüssigkeit giebt auf Wasserzusatz eine rothe Fällung, welche sich in siedendem Wasser löst. Wenig Schwefelsäure erzeugt eine krystallinische Fällung (*Sulfat*), die sich in Alkohol mit gelbrother Fluorescenz löst. Die *Farbbase* wird aus dem Chloride durch Silberoxyd ab-

geschieden. Sie ist in Wasser mit rother Farbe löslich. — o
p-Toluchinolin oder *Dimethylchinaldin* lieferten mit *Isoc*
oder *Chinaldin*, Chlorzink und *Benzotrichlorid* keine Farb

P. Friedländer und F. Müller[1]) beschrieben
Derivate des *Pseudocarbostyrils*. — Der *Lactammethyläther*
thylpseudocarbostyril, $C_6H_4{=}C_3N(CH_3)OH_2$ [2]) — des *Carb*
entsteht, wenn man letzteres in Methylalkohol (12 Thln
so viel Wasser zusetzt, dafs noch eben Alles in der Wärme
bleibt, etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl und allmählic
concentrirte, wässerige Lösung von Aetznatron (1 Mol.) hi
und so lange kocht, bis die alkalische Reaction versch
ist. Zur Isolirung des *Methylpseudocarbostyrils* wird der A
verjagt, alkalisch gemacht, mit Chloroform ausgeschütte
dessen Verdunstungsrückstand aus Ligroïn umkrystallisirt
Körper bildet weifse, bei 71,5° schmelzende, leicht in Acet
Alkohol, schwerer in Ligroïn und Wasser lösliche Nade
schwach basischem Charakter. Das *Chlorhydrat* löst sich
in überschüssiger Salzsäure und dissociirt in Contact mit
Auch das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$,
Wasser schwer löslich, ebenso wie die *Quecksilberchlori*
dung, $C_{10}H_9NO.HgCl_2$, welche letztere aus heifsem Wa
glänzenden Pyramiden vom Schmelzpunkt 189° krystallisir
einer alkoholischen Lösung des *Methylpseudocarbostyrils* fäl
holische Jodlösung das *Jodadditionsproduct*, $C_{10}H_9NO.J_2$, i
bronce-glänzenden, in Alkohol fast unzersetzt löslichen Nä
aus, welche beim Kochen mit Wasser allmählich Jod v
und in Berührung mit schwefliger Säure das Jod abgebe
der Oxydation des Methylpseudocarbostyrils mit überm
saurem Kalium in wässeriger Lösung bei 30 bis 40° erg
Methylamin neben einer leicht löslichen *Säure*. Währ
energischer Reduction des *Methylpseudocarbostyrils* mit Nat
alkoholischer Lösung Methylhydrochinolin entsteht, führt N
amalgam das erstere in verdünnter, kalter, alkoholischer
in *Methylhydrocarbostyril*, $C_{10}H_{11}NO$, und ein schwer l

---

[1]) Ber. 1887, 2009. — [2]) JB. f. 1885, 991.

Polymeres, $(C_{10}H_{10}NO)_x$, des letzteren über, welches aus heifsem Eisessig in glänzenden, bei 275 bis 276° schmelzenden, in Alkohol und Aether fast unlöslichen Blättchen krystallisirt. — Auch *Carbostyril* liefert unter gleichen Verhältnissen in nahezu gleich grofser Menge *Hydrocarbostyril* und ein fast in allen Lösungsmitteln unlösliches *Polymeres*, $(C_9H_9NO)_x$, des letzteren, welches über 300° schmilzt, indifferent ist und nur durch Lösen in heifsem Phenol, sowie Ausfällen mit Alkohol umkrystallisirt werden kann. — Der in analoger Weise aus *Aethylcarbostyril*, neben Aethylhydrocarbostyril, erhaltene feste Körper, welcher früher [1]) als ein *Dihydroäthylcarbostyril*, $C_{11}H_{13}NO$, aufgefafst wurde, wird besser als ein *Polymeres*, $(C_{11}H_{12}NO)_x$, des Aethylhydrocarbostyrils angesehen. Bei gelindem Erwärmen mit Salzsäure liefert derselbe obiges Polymere des Hydrocarbostyrils. — *γ-Chlormethylpseudocarbostyril*, $C_6H_4{=}C_3OClHN(CH_3)$, wurde aus γ-Chlorcarbostyril [2]) analog dem Methylpseudocarbostyril dargestellt. Es erscheint aus Methylalkohol in haarfeinen, weifsen, bei 117,5° schmelzenden, leicht in Benzol, Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in Ligroïn und Wasser löslichen Nadeln. Die Verbindung gleicht in den allgemeinen Reactionen sehr dem Methylpseudocarbostyril. Bei kurzem Erwärmen derselben mit alkoholischer oder methylalkoholischer Natronlösung wird das Chlor durch die Aethoxyl- oder Methoxylgruppe ersetzt. — *γ-Methoxymethylpseudocarbostyril*, $C_6H_4{=}C_3O(OCH_3)HN(CH_3)$, welches bei der Einwirkung von Natriummethylat auf γ-Chlorcarbostyril entsteht, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weifsen, bei 68° schmelzenden, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und heifsem, schwer in kaltem Wasser und Ligroïn löslichen Nadeln. Es hat stärker basische Eigenschaften als das Methylpseudocarbostyril und löst sich leicht in ganz verdünnter Salzsäure. Das *Chlorhydrat* ist in überschüssiger Salzsäure schwer löslich; das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$, stellt längliche Pyramiden vor. — *γ-Aethoxymethylpseudocarbostyril*, $C_6H_4{=}C_3O(OC_2H_5)HN(CH_3)$, erscheint aus Wasser in weifsen, bei 87,5° schmelzenden

[1]) JB. f. 1882, 611, 613. — [2]) Daselbst, S. 947.

Nadeln. — Sowohl das Methoxy- als das Aethoxymethyl
carbostyril liefern beim Erhitzen mit verdünnter Salzsä
120° *γ-Oxymethylpseudocarbostyril*, $C_6H_4{=}C_3O(OH)HN(CH$
das isomere *N-Methyl-Py-1.3-diketonchinolin*, $C_6H_4{=}C$
(CH_3). Das erhaltene Product bildete weiſse, bei 259
schmelzende, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln
Nädelchen. Aus der Auflösung in caustischen Alkali
Kohlensäure die Verbindung wieder aus. Dieselbe ze
Wesentlichen das Verhalten des γ-Oxycarbostyrils[1]), von
sie sich durch Anlagerung einer Methylgruppe an den S
ableitet. Mit salpetriger Säure lieferte sie eine schwer
aus Eisessig in rothen Nadeln krystallisirende *Nitrosoverb*
$C_{10}H_8NO_2(NO)$, welche sich bei etwa 188° zersetzt u
caustischen oder kohlensauren Alkalien mit grüner Farb
wird. Beim Erhitzen derselben mit concentrirter Salzsä
120° entsteht *Methylpseudoïsatin*, unter der Einwirku
Zinnchlorür in gelinder Wärme *β-γ-Dioxymethylpseudocar*
welches aus Alkohol in weiſsen, schwer in Wasser, Ben
Chloroform löslichen Nadeln krystallisirt, die sich bei et
zersetzen, ohne zu schmelzen. Die Lösung in Alkohol gi
ganz wenig Natronlauge eine grünblaue, allmählich mit
Farbe wieder in Lösung gehende Fällung. Bei Zusatz vo
chlorid tritt zunächst eine smaragdgrüne, nach gelindem Er
in Rothgelb übergehende Färbung auf. Dabei entsteht
pseudochinisaton, $C_6H_4{=}[-CO{-}CO{-}CO{-}N(CH_3){-}]$, welches
üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist, bei et
bis 122° schmilzt und von Alkalien mit gelber Farbe gelö

P. T. Cleve[2]) beobachtete beim Vermischen äqui
Mengen *Chinaldin* und *Formamid* die sofortige Bildun
weiſsen, in Alkohol sehr leicht löslichen Krystallmasse
Zusammensetzung $C_9H_6NCH_3.CHONH_2$ oder $C_9H_6(CH$
(OH, NH_2). Die *Verbindung* erscheint aus Alkohol in st
förmig vereinigten Nadeln. Wasser zersetzt den Körp
scheinend unter Abscheidung von Chinaldin. Derselbe i

[1]) JB. f. 1882, 948. — [2]) Ber. 1887, 76.

in Aether und Chloroform leicht löslich, schmilzt bei 76°, riecht nach Chinaldin und scheint schon bei gewöhnlicher Temperatur zu verdampfen.

A. Einhorn[1]) hat bei der Einwirkung von *Chloral* auf *Chinaldin* in Gegenwart wasserentziehender Mittel das *Py-1-ω-Trichlorpropenylchinolin*, C_9H_6N-$CH=CH$-CCl_3, vom Schmelzpunkt 144 bis 145° erhalten. Derselbe und Lehnkering erhielten aus *Chinolylacrylsäure* und Bromwasserstoffsäure ein krystallisirtes *Additionsproduct* und aus diesem mit Hülfe von Soda ein bei 83 bis 84° schmelzendes basisches *β-Lacton*, mit Hülfe von Ammoniak hingegen ein *Lactamid* vom Schmelzpunkt 151 bis 152° Letzteres liefert beim Verseifen mit Salzsäure das *Chlorhydrat* der *Py-1-Chinolyl-β-oxypropionsäure* vom Schmelzpunkt 187 bis 188°.

W. v. Miller[2]) theilte mit, dafs, ebenso wie Chloral[3]), auch nicht gechlorte *Aldehyde der Fettreihe* sich mit *Chinaldin* condensiren lassen, z. B. *Isobutyraldehyd*[4]), *Furfurol*[5]) und *Acetaldehyd* (*Paraldehyd*[6]). Er nimmt an, dafs dabei zunächst aldolartige Producte entstehen. Letztere lassen sich indessen nicht in allen Fällen isoliren, weil sie sehr leicht durch wasserentziehende Mittel (Acetanhydrid u. s. w.) und auch schon durch die Wärme in die ungesättigten Verbindungen verwandelt werden.

F. Eisele[7]) gelangte durch vier- bis fünfstündiges Erhitzen von *Chinaldin* mit *Paraldehyd* in äquivalenten Mengen auf etwa 210° zum *α-Allylchinolin*, $C_9H_6NCH=CH$-CH_3, wahrscheinlich neben der *aldolartigen Base*, $C_9H_6NCH_2$-$CH(OH)$-CH_3. Das braune Rohproduct wurde von ausgeschiedenem Wasser getrennt, sodann fractionirt destillirt, wobei unter Wasserabspaltung bei 249 bis 253° das α-Allylchinolin überging. Letzteres entsteht wahrscheinlich erst bei der Destillation aus jener aldolartigen Base. *Salzsaures α-Allylchinolin* wird, ebenso wie das *Sulfat*, aus alkoholischer Lösung durch Aether in langen Nadeln ab-

---

[1]) Ber. 1887, 1592, Anm. 2). — [2]) Ber. 1887, 2041. — [3]) v. Miller u. Spady, JB. f. 1886, 1638 f.; siehe auch vorstehende Abhandlung. — [4]) Brunner, dieser JB. S. 1020. — [5]) Srpek, dieser JB., daselbst. — [6]) Eisele, folgende Abhandlung. — [7]) Ber. 1887, 2043.

geschieden. Das *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$,
sirt aus heifsem Wasser in gelben, in Alkohol un
Täfelchen.

J. C. A. Brunner[1]) studirte die Einwirkung von
aldehyd auf *Chinaldin*. Als gleiche Theile Chinaldin un
zink mit dem Doppelten der berechneten Menge Iobuty
auf dem Wasserbade erhitzt wurden, resultirte eine gelbli
feste Masse. Diese wurde mit heifsem Wasser erweicht u
Zusatz von Natronlauge mit Aether ausgeschüttelt, welc
Verdunsten feine, rothgelbe, büschelförmig vereinigte N
hinterliefs. Die abgeprefste und aus verdünntem Alk
krystallisirte Verbindung bildete weifse, verfilzte Nädel
Schmelzpunkt 93° (uncorr.), welche leicht auch in Benzol,
in Ligroïn, sehr schwer in kaltem, leichter in heifsen
sich lösten und eine der Formel $C_{14}H_{17}ON$ entspreche
sammensetzung zeigten. Es lag eine wasserhaltige, *a*
Base vor, deren *Salze* mit Mineralsäuren schwer krys
Das *Chlorhydrat* ist sehr stark, das *Nitrat* weniger hygro
Beide Salze, sowie das Pikrat, *Chloroplatinat* u. s. w. si
in Alkohol löslich. Das strahlig krystallisirende *Tar*
wittert an der Luft; das Oxalat wurde nicht krystallisi
ten. Das *Pikrat*, $C_{20}H_{10}N_4O_8$, erscheint aus Alkohol in
Krystallen, welche (nach K. Haushofer) triklin sind,
bis 145° schmelzen und sich bei 150° stark zersetzen.

J. O. Srpek[2]) gewann durch zweistündiges Erhitzen v
aldin (1 Mol.) mit *Furfurol* (1 Mol.) und etwas Chlor
dem Wasserbade, Destilliren mit Wasserdampf, Lösen de
bleibenden, dickflüssigen Masse in heifser, verdünnter
und Erkaltenlassen gelbe Nädelchen des *Chlorhydrats*, C
$.HCl$, einer *Base*, $C_{15}H_{11}NO$. Letztere krystallisirt au
leumäther in büschelig gruppirten Nadeln und rho
Tafeln. Eine *adolartige Base* ergab sich hier nicht.
$C_{15}H_{11}NO$ schwärzt sich leicht am Lichte und liefert sc
stallisirende *Salze*. Das *saure Sulfat*, $C_{15}H_{11}NO.H_2S$

---

[1]) Ber. 1887, 2041. — [2]) Ber. 1887, 2044.

fällt aus Wasser in morgenrothen Nädelchen nieder, welche in heifsem Alkohol löslich sind, das *Nitrat*, $C_{15}H_{11}NO.HNO_3$, in schön lichtbrechenden, aus wenig Wasser umkrystallisirbaren Nädelchen. Das aus wässeriger Flüssigkeit in gelben Nädelchen resultirende *Pikrat*, $C_{15}H_{11}NO.C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, läfst sich aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiren. Das *Chloroplatinat*, $(C_{15}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$, bildet einen gelben, in Wasser und Alkohol schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag.

W. Bulach[1]) erhielt durch dreistündiges Erhitzen von *Chinaldin* mit *p-Mononitrobenzaldehyd* (1 Mol.) auf 120°, Waschen der in der Kälte krystallinisch erstarrten Reactionsmasse mit kaltem Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren des Rückstandes aus heifsem Alkohol weifse, seideglänzende, bei 160° schmelzende Nadeln einer adolartigen *Base*, $C_9H_6NCH_2CH(OH)–C_6H_4(NO_2)$. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{17}H_{14}N_2O_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, der letzteren bildete einen ziegelrothen, krystallinischen Niederschlag. Das *Pikrat*, $C_{23}H_{17}N_5O_{10}$, krystallisirte aus Alkohol in gelben Blättchen, das *Nitrat*, $C_{17}H_{14}N_2O_3.HNO_3$, in weifsen Nadeln. Wasserentziehende Mittel spalten aus der Base sehr leicht Wasser ab und erzeugen *p-Mononitrobenzylidenchinaldin*, $C_9H_6NCH{=}CH–C_6H_4(NO_2)$[2]). Um dies darzustellen, erhitzt man jene aldolartige Base drei Stunden mit überschüssigem Acetanhydrid auf dem Sandbade, giefst in Wasser und krystallisirt den Niederschlag um. Das dabei in warzenförmig vereinigten Nadeln resultirende Nitrobenzylidenchinaldin schmilzt bei 164 bis 165° und ist leicht in heifsem Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroïn löslich.

M. Möller[3]) stellte Derivate des *Tetrahydrochinaldins*[4]) dar, dessen Siedepunkt Er zu 246 bis 248° angiebt. Die *Salze* der Base geben mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung und sind in Wasser sehr leicht löslich. Das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$, bildet gelbe, körnige Krystalle und zersetzt sich in siedender, wässeriger Lösung. — Als eine verdünnte salzsaure Lösung der Base mit einer verdünnten Nitritlösung versetzt wurde, schied

---

[1]) Ber. 1887, 2046. — [2]) Im Original steht, jedenfalls in Folge von Druckfehlern, die Formel $C_6H_4N-CH{=}CH-C_6H_4NO_2$. (*B.*) — [3]) Ann. Chem. 242, 313. — [4]) JB. f. 1881, 924 (*Tetrahydromethylchinolin*); f. 1883, 1324.

sich ein gelbes Oel ab. Dieses wurde mit Aether aufgenom
die Lösung verdunstet, wobei wiederum ein Oel hinterblie
sich allmählich Krystalle von *Nitronitrosotetrahydrochinal*
$(NO_2)N(NO)$, abschieden, die in Aether unlöslich ware
dadurch von dem flüssigen *Nitrosotetrahydrochinaldin*, C_{10}
trennen liefsen. Letzteres ist leicht in Alkohol und Be
in Wasser löslich. Nitronitrosotetrahydrochinaldin ents
beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in eine al
Lösung von Tetrahydrochinaldin oder beim Schütteln de
Nitrosoverbindung mit verdünnter Salpetersäure. Es k
aus einem Gemische von Alkohol und Benzol in goldg
152° schmelzenden, nicht in Wasser, Alkohol und Aet
in Benzol löslichen Blättchen. In der Wärme wird d
durch Zinn und Salzsäure in das entsprechende *Hyd*
wandelt, dessen *Chlorhydrat* aus Wasser in Blättchen
sirt, während das freie Hydrazin aus wenig Alkohol i
rasch schwarz werdenden Blättchen erscheint. — *Al*
des *Tetrahydrochinaldins* lassen sich entweder durch
des letzteren mit Jodalkylen oder durch Reduction v
aldinjodalkylaten mit Zinn und concentrirter Salzsäu
Wärme gewinnen. *Methyltetrahydrochinaldin* [1]) ist mi
dampf flüchtig, in Aether löslich und wird durch E
der Luft unter Bräunung rasch theilweise oxydirt. Da
platinat [2]) fällt in rothen, körnigen Krystallen aus, we
Kochen mit Wasser theilweise zersetzt werden. Das *Jo*
$C_{10}H_{12}N(CH_3).CH_3J$, resultirt durch Erwärmen von Te
chinaldin mit 2 Mol. oder von Methyltetrahydrochin
1 Mol. Jodmethyl auf dem Wasserbade. Es erscheint
lutem Alkohol in farblosen, bei 205° schmelzenden, s
in Wasser und heifsem, schwer in kaltem Alkohol,
Aether löslichen Nädelchen. Alkalilaugen wirken auf
methylat selbst in der Wärme nicht ein, während bei
der wässerigen Lösung mit Silberoxyd und Verdampfe
trates *Methyltetrahydrochinaldinmethylammoniumhydrat*,

---

[1]) JB. f. 1883, 1324 (*Methylhydrochinaldin*). — [2]) Daselbst.

$(CH_3).CH_3OH$, als farblose, krystallinische Masse hinterbleibt, welche aus wenig Wasser in sehr hygroskopischen Tafeln erscheint, sich sehr leicht schon in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, nicht in Aether löst und begierig Kohlensäure anzieht. Die Base schmilzt oberhalb 100°. Von ihren schön krystallisirenden *Doppelsalzen* erscheint das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{15}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$, aus heifsem Wasser in kleinen, ziegelrothen Krystallen, das *Chloraurat*, $C_{11}H_{15}N.CH_3Cl.AuCl_3$, in citronengelben, schwer in kaltem Wasser löslichen Nadeln. Das *Dichromat*, $(C_{11}H_{15}N.CH_3)_2Cr_2O_7$, stellt kleine, sechsseitige Tafeln vor. Die Ammoniumbase zerfällt beim Erhitzen für sich in Methyltetrahydrochinaldin und Methylalkohol. — *Aethyltetrahydrochinaldin*, $C_{10}H_{12}N(C_2H_5)$, wurde analog der methylirten Base auf zweierlei Weise erhalten. Es bildet eine farblose, bei 256° siedende Flüssigkeit, welche in ihrem Verhalten gegen Benzotrichlorid u. s. w. sehr dem Methyltetrahydrochinaldin ähnelt. Das *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$, bildet rothe, körnige Krystalle und wird durch kochendes Wasser zersetzt. Das *Jodmethylat* krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen, bei 187° schmelzenden, leicht in Wasser löslichen Nadeln. Es wird durch Alkalilaugen nicht verändert.

M. Conrad und L. Limpach [1]) haben das von Ihnen [2]) durch kurzes Erhitzen von β-Phenylamido-α-crotonsäure-Aethyläther auf 240° erhaltene *γ-Oxychinaldin*, $C_6H_4{=}[-NH-C(CH_3){=}CH-CO-]$, näher untersucht, welches mit keinem der bekannten Oxymethylchinoline identisch ist. Dasselbe scheidet sich aus wässeriger Lösung in prismatischen, 2 Mol. Wasser enthaltenden Krystallen aus, welche bei 230 bis 231° schmelzen, unter sehr starker Zersetzung oberhalb 360° destilliren, mit Wasserdampf nicht flüchtig sind und stark bitter schmecken. Weingeist nimmt den Körper ebenso wie siedendes Wasser leicht, kaltes Wasser schwer, Aether, Benzol und Ligroïn fast nicht auf. Die *Salze* mit Säuren krystallisiren gut. Das *Natriumsalz* wird durch concentrirte Natronlauge ölig gefällt, erstarrt aber rasch zu langen, feinen

---

[1]) Ber. 1887, 948. — [2]) Dieser JB. S. 1046 f.

Nadeln. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung des
aldins intensiv gelbroth. *Quecksilberchlorid* fällt feine
aus, Chromsäure ein in kaltem Wasser sehr schwer
Chromat vom Schmelzpunkt 106 bis 108°. Das in Alkoh
lösliche *Pikrat* krystallisirt aus heifsem Wasser in fei
gelben Nadeln und schmilzt bei 200°. Das in Wasser s
lösliche *Chlorhydrat*, $C_{10}H_9NO.HCl$, ist krystallini
Chloroplatinat, $(C_{10}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$, bildet hellgelbe
bei 215° unter Zersetzung schmelzende, leicht in heifse
in kaltem Wasser lösliche Nadeln. — Nach W. Epste
das γ-Oychinaldin mit Bromwasser ein gelbes *Additio*
$C_{10}H_9NO.Br_4$, welches nach einiger Zeit in das weifs
γ-oxychinaldin, $C_{10}H_7Br_2NO$, übergeht. Ist das Brom
starkem Ueberschusse vorhanden, so entsteht hingegen
einiger Tage ein weifses, bei 275° schmelzendes *Tribr*
chinaldin, $C_{10}H_6Br_3NO$, welches sich nicht in siedenden
dagegen unverändert und leicht in Kalilauge löst. —
γ-oxychinaldin, $C_{10}H_8(NO_2)NO$, wurde durch einstündig
von γ-Oxychinaldin (10 g) mit Salpetersäure (100 ccm)
Gewicht 1,4 und Fällen der kalten Lösung mit Wasser
Es krystallisirt aus heifsem Eisessig in feinen, bei
nicht schmelzenden Nädelchen und wird kaum von
Wasser, Weingeist und Benzol, dagegen leicht von con
Mineralsäuren aufgenommen. — *Monoamido-γ-oxychinal*
$(NH_2)NO$, geht aus dem Nitroderivate bei der Redu
concentrirter Salzsäure und Zinn in der Wärme hervo
Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Einda
Filtrates resultirt das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_8(NH_2)NO.HC$
weifsen, büschelförmig gruppirten Krystallen, welche
bei 100° etwas zersetzen. Die durch Soda ausgefällte
bildet weifse, prismatische Krystalle, welche sich
zersetzen, ohne vorher zu schmelzen, leicht von Wei
kochendem Wasser, kaum von Aether aufgenommen we
verdünnte, wässerige Lösung fluorescirt stark bläulich.
einem Azofarbstoffe combinirbare *Diazoverbindung* liefs si
nicht darstellen. — Bei der Oxydation des *γ-Oxychinaldin*

Kaliumpermanganat (6 g) in kalter, wässeriger Lösung (500 ccm) erhielt W. Epstein *Acetylanthranilsäure* [1]) (1 g). — *γ-Monochlorchinaldin*, $C_6H_4=[-N-C(CH_3)=CH-C(Cl)-]$, wurde durch Erhitzen des trockenen Oxychinaldins mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 130 bis 140°, so lange Salzsäure entwich, Aufnehmen mit kaltem Wasser, Fällen mit Soda und Destilliren des sich abscheidenden, rasch erstarrenden Oeles mit Wasserdampf erhalten. Es schmilzt bei 42 bis 43° und siedet bei 271°, ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich. Das etwas feuchte oder unreine Product zersetzt sich bei etwa 270° plötzlich und vollständig, wobei ein blauvioletter *Farbstoff* entsteht. Das *Pikrat* des Chlorchinaldins krystallisirt aus heifsem Alkohol in büschelig vereinigten, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 178°. Das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_8ClN.HCl)_2.PtCl_4$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag. Beim Erhitzen mit Wasser auf 220° liefert das γ-Chlorchinaldin wieder γ-Oxychinaldin, beim Erhitzen mit Anilin (1 Mol.) auf 190° das nicht in Aether, leicht in heifsem Wasser lösliche *Chlorhydrat* des *γ-Phenylamidochinaldins*, $C_6H_4=[-N-C(CH_3)=CH-C(NHC_6H_5)-]$, welches in Prismen vom Schmelzpunkt 150 bis 151° krystallisirt, leicht in Alkohol und siedendem Benzol, schwer in Aether löslich ist. — *γ-Methoxychinaldin*, $C_6H_4=[-N-C(CH_3)=CH-C(OCH_3)-]$, ergiebt sich durch Erhitzen des Chlorchinaldins mit Methylalkohol und Natriummethylat (1 Mol.) während zwei Stunden auf 130 bis 140°. Dasselbe ist schwer in heifsem Wasser löslich und krystallisirt daraus in langen, feinen, bei 82° schmelzenden und unzersetzt bei 296° siedenden Nadeln. Es geht mit Wasserdampf schwer über, ist leicht in verdünnten Säuren löslich, wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt und giebt in salzsaurer Lösung mit Zinnchlorür, Quecksilberchlorid und Platinchlorid krystallinische Niederschläge. Die Fällung mit Quecksilberchlorid schmilzt bei 232°. Bei 200° wird die Base durch verdünnte Salzsäure in Chlor-

[1]) JB. f. 1882, 1093.

methyl und γ-Oxychinaldin gespalten. — Nach W.
liefert ferner das γ-Chlorchinaldin mit Bromwasser ein
farbiges, in Wasser unlösliches *Additionsproduct* mit 4
Brom, welches beim Kochen mit Alkohol *bromwassers*
Monochlorchinaldin, $C_{10}H_8ClN.HBr$, in weifsen, in kaltem
unlöslichen Nadeln giebt. — Bei achtstündigem Erhi
γ-Chlorchinaldins (3 g) mit Eisessig (70 g), der zuvor
wasserstoff gesättigt worden war, auf 250 bis 270°
Chinaldin. — *Methyl-γ-chinaldon*, $C_6H_4=[-N(CH_3)-C(CH_3)=C$
liefs sich durch kurzes Erhitzen des Methoxychinaldin
schlossenem Rohre auf 315° oder durch zwei- bis drei
Erhitzen von γ-Oxychinaldin mit überschüssigem Jodm
120° gewinnen. In letzterem Falle resultirt zunächst
stallinische *Jodmethylat* des Methylchinaldons. Das freie
chinaldon krystallisirt aus siedendem Benzol in weifsen,
schmelzenden Nadeln von rein bitterem Geschmack. Es i
in Wasser, Alkohol und siedendem Benzol, schwer in Ae
lich. Eisenchlorid erzeugt eine intensiv rothgelbe
Quecksilberchlorid in der Lösung des gut krystallisirende
hydrats einen flockigen, aus kochendem Wasser in feine
chen vom Schmelzpunkt 187° krystallisirenden Niederschl
Chloroplatinat, $(C_{11}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$, krystallisirt aus
Wasser. — Der aus wasserhaltigem oder unreinem *γ-M*
chinaldin beim Erhitzen auf etwa 270° entstehende bla
Farbstoff (siehe weiter oben) ist nicht in Aether, leicht in
und Alkohol löslich. Er stellt das *Chlorhydrat*, $C_{30}H_{22}N_3$
einer *Farbbase*, $C_{30}H_{22}N_3Cl$, vor, welche letztere durch
lauge gefällt werden kann, nicht in Wasser, leicht in
und Aether löslich ist. Die Base schmilzt bei 210 bis 2
giebt schon mit verdünnten Säuren blaue Lösungen.

M. Möller[1]) hat neue[2]) *Jodalkylate* des *Chinaldin*
sucht, und zwar diejenigen aus den höheren Homologen
methyls und Jodäthyls. Jene Jodalkylate sind ziemlich
zu erhalten, da sie in höherer Temperatur leicht in Alky

[1]) Ann. Chem. **242**, 300. — [2]) JB. f. 1883, 1312, 1324.

jodwasserstoffsaures Chinaldin zerfallen. Ihr Verhalten gegen Alkalien gleicht durchaus demjenigen der Jodalkylate des Chinolins. Beim Erwärmen mit concentrirter Alkalilauge bei Luftzutritt entstehen carmoisinrothe *Farbstoffe.* In wässeriger Lösung werden die Jodalkylate des Chinaldins weder durch Wasser noch durch kohlensaure Alkalien verändert, während fixe, ätzende Alkalien in der Kälte sofort die entsprechenden Ammoniumbasen abscheiden, welche nicht Ammoniumhydroxyde sondern Ammoniumoxyde von der allgemeinen Formel $(C_{10}H_9N.R)_2O$ sind. Die frisch gefällten Basen sind in Aether löslich. Sie werden an der Luft rasch roth und gehen in der Hitze schnell in carmoisinrothe *Farbstoffe* über. Aus der salzsauren Lösung jener Basen fällen Platinchlorid und Goldchlorid schön krystallisirende *Doppelsalze*, Kaliumdichromat sehr beständige *Dichromate.* — Die aus *Chinaldinjodmethylat*[1]) nach den Angaben von Bernthsen und Hefs[2]) durch Alkali gewonnene *Ammoniumbase* zeigte die Zusammensetzung eines Ammoniumoxyds: *Chinaldinmethylammoniumoxyds*, $(C_{10}H_9NCH_3)_2O$. Das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_9N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$[2]), desselben erscheint aus heifsem Wasser in orangegelben Tafeln, das *Golddoppelsalz*, $C_{10}H_9N.CH_3Cl.AuCl_3$, in feinen, citronengelben Nadeln, das *Dichromat*, $(C_{10}H_9NCH_3)_2Cr_2O_7$, in orangegelben, bei 90° verpuffenden Blättchen. Aus der Lösung des Dichromats in überschüssiger, heifser Chromsäurelösung krystallisirt ein *Trichromat*, welches durch kaltes Wasser wieder in das Dichromat übergeführt wird. Der durch Oxydation dieser Base an der Luft oder beim Erwärmen entstehende carmoisinrothe *Farbstoff* löste sich ohne Färbung in Mineralsäuren. Alkalien fällten alsdann ein dunkelblaues, undeutlich krystallinisches Pulver, welches annähernd der Formel $C_{22}H_{22}N_2O_2$ entsprechend zusammengesetzt war. — *Chinaldinjodäthylat* (*Chinaldinäthyljodid*[3]) liefert in wässeriger Lösung mit Alkali das *Chinaldinäthylammoniumoxyd*, $(C_{10}H_9NC_2H_5)_2O$, welches sich der vorigen Base analog verhält. Das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_9N.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$,

---

[1]) JB. f. 1883, 1324. — [2]) JB. f. 1885, 958 (*Methylchinaldiniumhydroxyd*). — [3]) JB. f. 1883, 1312 (Spalteholz).

der Aethylammoniumbase krystallisirt aus heifsem Wass
rubinrothen Krystallen, das *Golddoppelsalz*, $C_{10}H_9N.C_2H_5Cl$.
in goldgelben Nadeln, das *Dichromat*, $(C_{10}H_9NC_2H_5)_2Cr_2$
rothgelben, schon bei 100° verpuffenden Nadeln. — *Chi*
jodpropylat (*Chinaldinpropyljodid*), $C_{10}H_9N.C_3H_7J$, welches
mehrtägiges, mäfsiges Erwärmen von Chinaldin mit Jod
(1 Mol.) entsteht, krystallisirt aus absolutem Alkohol in k
grüngelben, bei 166 bis 167° unter Zersetzung schmel
Prismen, welche schwer in kaltem, leicht in heifsem Alkoh
Wasser löslich sind. Das in Aether und Alkohol lösliche
aldinpropylammoniumoxyd, $(C_{10}H_9NC_3H_7)_2O$, fällt als
amorpher Niederschlag aus. Sein *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_9N.C$
$.PtCl_4$, bildet orangegelbe, schwer lösliche Täfelchen. Das
doppelsalz, $C_{10}H_9N.C_3H_7Cl.AuCl_3$, erscheint aus heifsem
in hellgelben, in kaltem Wasser fast unlöslichen Nadel
Dichromat, $(C_{10}H_9NC_3H_7)_2Cr_2O_7$, in grofsen, braunrothen
men. — *Chinaldinjodisobutylat* (*Chinaldinisobutyljodid*), C
$.C_4H_9J$, wird durch längeres Erhitzen einer äquimolek
Mischung der Componenten auf 115° und Umkrystallisire
Reactionsproductes aus heifsem Alkohol in strohgelben, be
schmelzenden Täfelchen gewonnen. *Chinaldinisobutylamm*
oxyd ist sehr unbeständig und giebt beim Erwärmen sofort
violettrothen Farbstoff. — *Chinaldinjodamylat* (*Chinaldi*
jodid), $C_{10}H_9N.C_5H_{11}J$, wird durch Erhitzen von Chinald
Amyljodid (1 Mol.) auf 140 bis 145° gebildet. Es ist in
und heifsem Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus let
in gelben, bei 175° schmelzenden Prismen. *Chinaldinamyl*
niumoxyd geht leicht in einen carmoisinrothen Farbstoff üb
o-Methylchinaldin, $C_{10}H_8(CH_3)N$ [1], liefert mit Jodmeth
Wasserbadwärme *o-Methylchinaldinjodmethylat* (*o-Methylchin*
methyljodid), $C_{10}H_8(CH_3)N.CH_3J$, welches aus Alkohol in
bei 221° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das in Alkoh
Aether leicht lösliche *o-Methylchinaldinmethylammoniumox*
viel beständiger als die vorigen Ammoniumbasen, indem es s

---

[1]) Döbner und v. Miller, JB. f. 1883, 1324.

der Luft nur schwach röthet und auch in der Hitze einen nur wenig rothen Farbstoff liefert. Das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{11}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$, der Ammoniumbase stellt gelbe, gekrümmte, in kaltem Wasser fast unlösliche Nadeln vor. Das *Chloraurat*, $C_{11}H_{11}N.CH_3Cl.AuCl_3$, erscheint aus heifsem Wasser in goldgelben Blättchen, das *Dichromat*, $(C_{11}H_{11}NCH_3)_2Cr_2O_7$, in orangegelben Nadeln. Beim Erhitzen für sich zerfällt diese Base in o-Methylchinaldin und anscheinend Methyläther, $(CH_3)_2O$. — *o-Methylchinaldinjodäthylat (o-Methylchinaldinäthyljodid)*, $C_{10}H_8(CH_3)N.C_2H_5J$, resultirt durch Erhitzen der beiden Componenten (je 1 Mol.) auf 140° und krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 228 bis 229° schmelzenden Nadeln. Bei stärkerem Erhitzen von Jodäthyl mit *o-Methylchinaldin* resultiren o-Methylchinaldinjodhydrat und Aethylen. *o-Methylchinaldinäthylammoniumoxyd* ist ein hellgelbes Oel, welches selbst beim längeren Erhitzen keinen Farbstoff liefert. Das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{11}N.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$, stellt orangegelbe Nadeln vor, das *Golddoppelsalz*, $C_{11}H_{11}N.C_2H_5Cl.AuCl_3$, hellgelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen. — *p-Methylchinaldin* [1]) liefert schon in der Kälte mit Jodmethyl *p-Methylchinaldinjodmethylat (p-Methylchinaldinmethyljodid)*, welches aus absolutem Alkohol in citronengelben, bei 236 bis 237° schmelzenden, leicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und nicht in Aether löslichen Nadeln krystallisirt. Die aus wässeriger Flüssigkeit durch Alkalien gefällte Ammoniumbase (*p-Methylchinaldinmethylammoniumoxyd*) ist sehr unbeständig und giebt beim Erhitzen einen carmoisinrothen Farbstoff. Das *Chloroplatinat*, $[C_{10}H_8(CH_3)N.CH_3Cl]_2.PtCl_4$, erscheint aus heifsem Wasser in orangegelben Nadeln. Das *Chloraurat*, $C_{10}H_8(CH_3)N.CH_3Cl.AuCl_3$, bildet feine, citronengelbe, das *Dichromat*, $[C_{10}H_8(CH_3)N.CH_3]_2Cr_2O_7$, orangegelbe Nadeln. — *m-Methylchinaldinmethylammoniumoxyd* ist ebenfalls sehr unbeständig und liefert leicht einen Farbstoff.

S. Gabriel [2]) hat ein *Homologes*, $C_{11}H_9Cl_2N$, des *Dichlorisochinolins* [3]) durch fünfstündiges Erhitzen von *α-Dimethylhomo-*

---

[1]) JB. f. 1883, 1324. — [2]) Ber. 1887, 1205. — [3]) JB. f. 1886, 919, 920.

o-phtalimid [1]) (8 g) mit Phosphoroxychlorid (24 ccm) auf 2
210°, Eindampfen der resultirenden Flüssigkeit und Zusa
3 bis 4 Volumen Alkohol erhalten. Der Körper krystallisi
Alkohol in fast farblosen, bei 165 bis 166° schmelzenden N
und gleicht im Verhalten völlig dem Dichlorisochinolin. –
einstündigem Kochen mit rothem Phosphor (1 Thl.) und
wasserstoffsäure (10 Thln.) vom Siedepunkt 127° resultirt
das *Monochlorderivat*, $C_{11}H_{10}NCl$, welches sehr langsa
Wasserdampf destillirt und bei 78 bis 80° schmilzt. Da
wird leicht von concentrirter Salzsäure gelöst und durch V
wieder ausgefällt. Die salzsaure Lösung liefert mit Platinc
ein gelbes, krystallisirendes *Chloroplatinat*. — Durch dreistü
Erhitzen jenes *Dichlorderivats* (6 g) mit rothem Phosphor
und Jodwasserstoffsäure (24 ccm) vom Siedepunkt 127° a
bis 210° ergiebt sich die dem Isochinolin homologe *Base*, C_1
Zur Reingewinnung der letzteren wird das Reactionsp
mit Alkalilauge und Wasserdampf destillirt, das gesammte
lat mit Salzsäure (10 ccm) erhitzt, noch heifs mit Chron
(4 g) versetzt und erkalten lassen, worauf das *Chromat*, (C_{11}
. $H_2Cr_2O_7$, in orangerothen, glänzenden Nadeln auskryst
Das Filtrat davon enthält eine anscheinend wasserstoffre
durch Pikrinsäure fällbare *Base*. Jenes Chromat liefert
Digestion mit verdünnter Natronlauge die in der Kälte kr
nisch erstarrende Base $C_{11}H_{11}N$ vom Siedepunkt 274 bi
(763,5 mm Druck) und vom Schmelzpunkt 63,5 bis 65°. Das *C*
platinat, $(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot 2H_2O$, derselben bildet o
gelbe, flache Nadeln. Das *Pikrat* stellt schwer lösliche
stalle vor.

G. Rohde [2]) erhielt durch allmähliches Versetzen ein
80 bis 85° erwärmten Gemisches von *salzsaurem Anilin* (4
und 38 procentiger Salzsäure (4 Mol.) mit *Tiglinaldeh*
αβ-Dimethylacroleïn [3]) — (1 Mol.), sowie zwei- bis dreistündig
halten auf jener Temperatur, neben einer noch zu untersuch

---

[1]) Dieser JB., Säuren der aromatischen Reihe: Homo-o-phtali
[2]) Ber. 1887, 1911. — [3]) Lieben u. Zeisel, JB. f. 1886, 1630.

flüssigen, von 240 bis 250° siedenden *Chinolinbase* das feste *Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolin*, C_6H_4=[–CH–C(CH_3)=C(CH_3)–N–]. Zur Isolirung der Basen wurde mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht, mit Aether ausgezogen, die getrocknete Aetherlösung verdunstet, der Rückstand durch fractionirte Destillation von Anilin befreit, der höher siedende Antheil in Säure gelöst, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, die rückständige, wässerige Flüssigkeit in der Kälte mit salpetrigsaurem Natrium behandelt, ausfallendes dunkles Oel mit Aether entfernt, sodann die Lösung gekocht, das Filtrat mit Alkali und Wasserdampf destillirt, das Destillat mit Aether ausgezogen und diese Lösung verdunstet. Aus dem hinterbleibenden Oele schied sich das Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolin in dicken Tafeln oder kurzen Säulen ab. Eine weitere Menge desselben ergab sich durch fractionirte Destillation des flüssig gebliebenen Theiles, wobei jene flüssige Base zwischen 240 und 250°, und von 255 bis 260° das $\alpha\beta$-Dimethylchinolin überging. Letzteres krystallisirt aus Alkohol, Aether, Ligroïn oder Chinaldin in rhombischen Tafeln resp. Säulen vom Schmelzpunkt 66° (corr.). Es ist schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol, leicht in Aether, Ligroïn und Chinaldin löslich. Das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$, stellt lange, orangegelbe Nadeln vor. Das *Pikrat* scheidet sich aus alkoholischer Flüssigkeit als gelbes, bei 224° (uncorr.) schmelzendes, krystallinisches Pulver aus. — Bei dreistündigem Erhitzen eines Gemenges von *Anilin* (41,5 g) mit 38 procentiger Salzsäure (86 g), *Propionaldehyd* (25 g) und *Acetaldehyd* (20 g) unter Druck auf 100° bildeten sich verschiedene *Chinolinbasen*, welche in eine bei 240 bis 255° siedende (*Chinaldin?*), eine von 255 bis 260° destillirende (*Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolin*) und geringe Mengen einer zwischen 265 und 272° kochenden — wahrscheinlich ein Gemisch von Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolin mit viel α-Aethyl-β-methylchinolin [1]) — Fraction zerlegt wurden. Behufs Isolirung dieser Basen ist das Reactionsproduct mit Wasserdampf und Alkali destillirt, das übergegangene Basengemisch in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit gekocht, das Filtrat abermals mit Alkali und

[1]) JB. f. 1884, 788.

Wasserdampf behandelt, das Destillat mit Aether extrahirt
Auszug nach dem Trocknen verdunstet und der Rückstand
holt fractionirt destillirt worden. — Das *Py-α β-Dimethyl*
liefert beim Zusammenschmelzen mit *Benzil* eine in Säu
schön gelbgrüner Fluorescenz lösliche, aus Alkohol in
lichen, stark lichtbrechenden Krystallen vom Schmelzpun
sich abscheidende, acridinartige *Base*, ferner eine aus diese
weitere Condensation mit Benzil hervorgehende *Base* vom S
punkt 240° und eine aus letzterer durch Spaltung ents
Base vom Schmelzpunkt 120°.

G. Goldschmiedt[1]) berichtete über ein neues *D
oxychinolin*, $C_{11}H_{11}NO_2$. Als Ausgangsmaterial diente *Ve
säure*, $C_6H_3(CO_2H)_{[1]}(OCH_3)_{2[3 u. 4]}$, welche durch Methylir
Eugenol und nachfolgende Oxydation mit übermangan
Kalium dargestellt sowie nach den Angaben von Tiema
Matsmoto[2]) nitrirt wurde. Die nach der Letzteren A
gereinigte *Mononitroveratrumsäure*, welche die von Diese
gebenen Eigenschaften besafs, wurde mit Zinn und Salzsäu
cirt, das resultirende Zinnchlorürdoppelsalz (31 g) der *Mon
veratrumsäure*[3]) direct mit Nitrobenzol (6 g), Glycerin (2
concentrirter Schwefelsäure (22 g) eine Stunde lang auf 170°
sodann in Wasser gegossen, das Filtrat mit Schwefelwa
gefällt, die Lösung nach dem Kochen mit kohlensaurem
alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt und der ät
Auszug verdampft, wobei das rohe Dimethyloxychinolin
blieb. Sein *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{11}NO_2 . HCl . H_2O$, schei
aus Wasser in feinen, weifsen, nicht zerfliefslichen, in
sehr leicht, in Alkohol schwerer löslichen Nadeln ab. Das
platinat, $(C_{11}H_{11}NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4 . H_2O$, krystallisirt aus
in feinen, zu Rosetten vereinigten, ziemlich schwer löslichen
das *Pikrat*, $C_{11}H_{11}NO_2 . C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, aus Alkohol, v
ziemlich schwer löslich ist, in verfilzten Nädelchen vom S

---

1) Monatsh. Chem. 8, 342. — 2) JB. f. 1876, 598 (*Dimethylprot
säure*); siehe auch daselbst S. 601. — 3) Daselbst, S. 600 (*Amido
protocatechusäure*).

punkt 257°, welche sich aber schon von 235° ab schwärzen. Das *Pyrochromat*, $(C_{11}H_{11}NO_2)_2 . H_2Cr_2O_7$, erscheint aus heifsem Wasser als hellgelber, krystallinischer Niederschlag.

G. Panajotow[1]) hat durch zweistündiges Erhitzen von *as-m-Xylidin* (50 g) mit concentrirter Salzsäure (125 g) und Paraldehyd (75 g) auf dem Wasserbade das *o-p-Dimethylchinaldin*, [-C=CH-C(CH$_3$)=CH-C(CH$_3$)=C-]=[-CH=CH-C(CH$_3$)=N-], in sehr guter Ausbeute erhalten. Zur Isolirung der Base wurde das flüssige Reactionsproduct mit 2 Litern Wasser verdünnt, das Filtrat mit Natronlauge und Wasserdampf destillirt und das krystallinisch erstarrende Destillationsproduct nach dem Trocknen nochmals destillirt. 50 g Xylidin lieferten in dieser Weise 30 g reines o-p-Dimethylchinaldin. Letzteres erscheint aus verdünntem Alkohol in kleinen Blättchen, aus Ligroïn in schönen, fast farblosen, monoklinen Prismen (Haushofer) vom Schmelzpunkt 46° und Siedepunkt 260° (unzersetzt, 719 mm Barometerstand). Die Base zeigt den charakteristischen Geruch der Chinaldine. Sie löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Ligroïn. Das Sulfat, Chlorhydrat und Nitrat krystallisiren und sind in Wasser leicht löslich. Das Pikrat, Chromat und Chloroplatinat sind schwer löslich. Die Base entsteht nach der Gleichung: $C_8H_{11}N + 2\,C_2H_4O = C_{12}H_{13}N + 2\,H_2O + H_2$. Das *Sulfat*, $C_{12}H_{13}N . H_2SO_4 . H_2O$, bildet kleine, weifse, leicht in Alkohol und Wasser, schwer in Aether lösliche Nadeln, das *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{13}N . HCl$, weifse Nadeln, das *Nitrat*, $C_{12}H_{13}N . HNO_3$, trikline, in salpetersäurehaltigem Wasser schwer lösliche Prismen. Das *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{13}N . HCl)_2 . PtCl_4 . 2\,H_2O$, resultirt aus heifser Flüssigkeit in orangegelben, schwer in Wasser und in verdünnter Salzsäure löslichen Nadeln. Das *Pikrat*, $C_{12}H_{13}N$ $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, erscheint aus verdünntem Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 185°. Das *Chromat*, $(C_{12}H_{13}N)_2$ $. H_2Cr_2O_7$, bildet orangefarbige Nadeln. Das am besten durch vierstündiges Erhitzen der Base mit Jodmethyl auf 150° erhaltene *Jodmethylat*, $C_{12}H_{13}N . CH_3J$, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in

[1]) Ber. 1887, 32.

kleinen, gelben Nadeln, die an der Luft braun werden, sich
in Wasser und Alkohol, schwer in Aether lösen. —
15stündiges Erhitzen der Base mit Zinn und viel concen
Salzsäure entsteht das *Tetrahydro-o-p-dimethylchinaldin*, C_1
zu dessen Isolirung man die verdünnte Flüssigkeit mit Sch
wasserstoff ausfällt, das eingeengte Filtrat mit Natronlau
Aether schüttelt, den Verdunstungsrückstand der äther
Lösung mit Salzsäure versetzt und das in der verdünnten
schwer lösliche *Chlorhydrat* der Hydrobase nach dem W
zerlegt. Die freie Base siedet zwischen 200 und 250°. Sie
mit überschüssiger, verdünnter Salpetersäure eine rothe Fä
Das sich in heifser Flüssigkeit zersetzende *Chloroplatinat*, (C
$.HCl)_2.PtCl_4$, bildet orangefarbige Blättchen. — Als das o
methylchinaldin (5 g), unter Kühlen mit Wasser, in einem Ge
aus rauchender Salpetersäure (50 g) und concentrirter Sch
säure (30 g) gelöst, nach einer Viertelstunde das Ganze in W
gegossen, mit Soda versetzt und der gewaschene Nieder
umkrystallisirt wurde, ergab sich ein *Mononitroderivat*, $C_{12}H_{12}$(
in langen, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 92°. Der
ist in Aether und Chloroform leicht löslich. Ein weiteres
derivat hatte sich nicht gebildet. Das *Chloroplatinat*, (C_{12}H
$.HCl)_2.PtCl_4.3H_2O$, wird aus heifser Flüssigkeit in Kry
erhalten. Beim Eintragen des Nitroderivats in saure Zinnch
lösung tritt Rothfärbung ein und es scheidet sich ein Oe
Man kocht, bis Alles wieder gelöst ist, verdünnt, fällt mit Sch
wasserstoff und das braune Filtrat mit Soda aus. Das so result
Monoamidoderivat, $C_{12}H_{12}(NH_2)N$, krystallisirt aus Alkoh
gelblichen Blättchen. — Die *Monosulfosäure*, $C_{12}H_{12}(SO_3H)$
o-p-Dimethylchinaldins bildet sich bei einstündigem Erhitze
Base mit 6 Thln. Pyroschwefelsäure auf 120 bis 130°. S
scheint aus siedender, verdünnter Salzsäure in gelben, in k
Wasser und in kalter Salzsäure unlöslichen, bei 260° noch
schmelzenden Blättchen. Es entstand nur eine einzige Sulfo
Das *Baryumsalz*, $(C_{12}H_{12}NSO_3)_2Ba.3H_2O$, krystallisirt aus he
Wasser in seideglänzenden, in kaltem Wasser schwer lös
Nadeln. Auch das *Kaliumsalz* krystallisirt schön und lös

schwer in kaltem Wasser. — Die *m-Xylidinmonosulfosäure* von Jacobsen und Ledderboge[1]) gab beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit Paraldehyd sehr viel Harz, aber kein *Chinaldinderivat.* Aus diesem Grunde erachtet Panajotow, dafs jener Sulfosäure nicht die Constitution $C_6H_2(NH_2)_{[1]}(SO_3H)_{[3]}(CH_3)_{2[4 u. 6]}$ [2]), sondern die Formel $C_6H_2(NH_2)_{[1]}(SO_3H)_{[2]}(CH_3)_{2[4 u. 6]}$ zukomme. — Bei der Oxydation des *o-p-Dimethylchinaldins* (10 g) mit Schwefelsäure (30 g), Wasser (150 g) und Chromsäure (12 g) durch 15 stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade entsteht die *Monocarbonsäure*, $[-N{=}C(CH_3)-CH{=}CH-]=[-C{=}CH-C(CO_2H){=}CH-C(CH_3){=}C-]$.

Diese wurde durch Verdünnen der Lösung, Ausfällen des Chromoxyds mit Ammoniak, Abdampfen und Umkrystallisiren der flockig abgeschiedenen Säure aus heifsem Alkohol rein erhalten. Es resultirten kleine, weifse, in Wasser und kaltem Alkohol schwer lösliche, nicht unzersetzt schmelzende Nadeln. Die Säure sublimirt theilweise unzersetzt in langen, glänzenden Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{11}NCO_2Ag.H_2O$, ist ein weifser, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag. Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{11}NCO_2)_2Ba$, bildete weifse, in Wasser leicht lösliche, das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{11}NCO_2H.HCl)_2.PtCl_4.4H_2O$, orangegelbe Nadeln. Das *Pikrat*, $C_{11}H_{11}NCO_2H.C_6H_2(NO_2)_3(OH).H_2O$, erscheint aus verdünntem Alkohol in gelben, bei 221° schmelzenden, in Wasser und in Salzsäure schwer, in Alkohol leicht löslichen Nadeln. Bei der Destillation der Säure mit Aetzkalk entstand o-Methylchinaldin, $C_{11}H_{11}N$ [3]), dessen *Chloroplatinat* (+ 2 H_2O) dunkelgelbe Krystalle vorstellte. — Als das *o-p-Dimethylchinaldin* mit trockenem *Chloral* (1 Mol.) acht Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, die ausgeschiedene Krystallmasse in Aether gelöst und dessen Verdunstungsrückstand aus heifsem Ligroïn umkrystallisirt wurde, resultirte die *Verbindung* $C_{14}H_{12}NCl_3.H_2O$ in gelblichen, bei 108° schmelzenden Nadeln, welche beim Erhitzen kein Wasser abgaben und sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, heifsem Ligroïn, schwer in kaltem Ligroïn lösten. Beim 15 stündigen Kochen des

---

[1]) JB. f. 1883, 1278. — [2]) Daselbst. — [3]) JB. f. 1883, 1324.

Körpers (10 g) mit Wasser (150 g) und kohlensaure[illegible]
(15 g) resultirte die *o-p-Dimethylchinolin-α-acrylsäure*, [
=CHCO$_2$H)–CH=CH–]=[–C=CH–C(CH$_3$)=CH–C(CH$_3$)=C
wurde aus der kalt filtrirten Lösung durch Neutral[illegible]
Salzsäure gefällt. Sie krystallisirte in kleinen, gelblich[illegible]
chen, welche sich bei 180° zersetzen. Das hierbei e[illegible]
Product schmilzt bei 210°.

L. Reher[1]) bestimmte nochmals[2]) die Siedepu[illegible]
α- und *γ-Aethylchinolin.* Die Basen wurden in ihre se[illegible]
löslichen *Platinsalze* übergeführt und diese wiederholt a[illegible]
concentrirter Salzsäure umkrystallisirt. Das *Chloropl*[illegible]
γ-Derivates ist etwas schwerer in dieser Säure löslich[illegible]
stallisirt daher vor dem α-Salze aus. Ersteres schmilzt[illegible]
letzteres bei 189°. Das aus seinem Platindoppelsalze [illegible]
geschiedene α-Aethylchinolin siedete bei 256,6 bis 258,6[illegible]
während Döbner[4]) 245 bis 246° angegeben hatte[illegible]
γ-Aethylchinolin siedete bei 271 bis 274° (corr.), währe[illegible]
früher[2]) 270 bis 275° gefunden hatte. Beide Basen g[illegible]
gegen den früheren Befunden Desselben, *Chromate*, [illegible]
rothen Nadeln krystallisiren und gut krystallisirende *Z*[illegible]
salze geben. Das Zinksalz der γ-Base bildet weiße, co[illegible]
gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 195°. — Derselb[illegible]
dem früher[5]) erwähnten Quecksilbersalze eines *Diäth*[illegible]
diese Base dargestellt. Sie bildet eine farblose, bei 282,8[illegible]
(corr.) siedende Flüssigkeit. Ihr *Chloroplatinat*, [C$_9$H[illegible]
.HCl]$_2$.PtCl$_4$, krystallisirt in orangerothen Nadeln, we[illegible]
vorausgegangener Schwärzung bei 217° schmelzen. Bei[illegible]
dation dieses Diäthylchinolins mit Chromsäure entsteht[illegible]
ger Menge eine in asbestartigen Nadeln krystallisirende[illegible]
190° schmelzende *Säure.*

L. Rügheimer und C. G. Schramm[6]) machten [illegible]

---

[1]) Ber. 1887, 2734. — [2]) JB. f. 1886, 940. — [3]) Früher g[illegible]
255 bis 260° an. — [4]) Dieser JB.: Säuren der aromatischen Rei[illegible]
cinchoninsäuren). — [5]) JB. f. 1886, 943. — [6]) Ber. 1887, 1235. [illegible]
1884, 1113, 1373; f. 1885, 950, 979.

Mittheilungen über „Untersuchungen in der Chinolinreihe". Auch die *sauren monoalkylmalonsauren Salze aromatischer Amine* liefern bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid gechlorte *Chinolinabkömmlinge*, welche aber ein Atom Chlor weniger enthalten, als die aus den entsprechenden sauren, malonsauren Salzen in gleicher Weise resultirenden Chinolinderivate. — *α-Monochlor-β-äthyl-γ-oxychinolin*, $C_6H_4=[-C(OH)=C(C_2H_5)-CCl=N-]$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *saures äthylmalonsaures Anilin*, $(C_2H_5)CH(CO_2H)_2.C_6H_5NH_2$. Die Base krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 248° unter Bräunung schmelzenden Nadeln. Wenn das von Benzol durch Abdestilliren befreite Rohproduct, nach längerem Stehen mit Wasser, mit überschüssiger Sodalösung erwärmt wird, so geht das Chloräthyloxychinolin in Lösung, es tritt starker Geruch nach Isonitrilen auf und es bleibt ein aus Ligroïn in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 101,5 bis 104,5° krystallisirender Körper, $C_{17}H_{17}N_2O_2Cl$, zurück — vermuthlich ein *Additionsproduct* von *α-Chloroxybutyranilid*, $CH_3-CH_2-CCl(OH)-CO-NH-C_6H_5$, und *Phenylcarbylamin*, C_6H_5CN, welche Verbindungen aus *α-Dichlorbutyranilid*, $CH_3-CH_2-CCl_2-CONH-C_6H_5$, unter der Einwirkung des kohlensauren Natriums hervorgehen würden. Thatsächlich konnte direct aus obigem Rohproducte ein bei 185 bis 189,5° schmelzender Körper von der Zusammensetzung des Dichlorbutyranilids abgeschieden werden. Die nähere Untersuchung desselben steht noch aus. — *α-Monochlor-β-äthyl-γ-oxy-o-toluchinolin*, $(CH_3)C_6H_3=[-C(OH)=C(C_2H_5)-CCl=N-]$, welches bei der Reaction von Phosphorpentachlorid auf *saures äthylmalonsaures o-Toluidin* entsteht, wird bei der Behandlung des Products mit heifser Sodalösung gelöst, während ein aus Ligroïn in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 104 bis 106° krystallisirender Körper, $C_{19}H_{21}N_2O_2Cl$ (?), zurückbleibt. Das Chloräthyloxytoluchinolin krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden, bei 225 bis 225,5° schmelzenden Nadeln und liefert beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 165° einen Körper (*γ-Oxy-β-äthyl-o-tolucarbostyril?*), welcher aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzpunkt 222 bis 223,5° erscheint und mit Eisenchlorid eine gelbe bis gelbrothe Färbung giebt.

W. v. Miller[1]) hat *Anilin* auf Gemische verschied*hyde der Fettreihe* bei Gegenwart von concentrirter einwirken lassen und so *Chinolinbasen* erhalten. Als ei von *Isobutyraldehyd* (50 g) mit Acetaldehyd (30 g) bei 0° säuregas gesättigt, ein erkaltetes Gemisch von Anilin concentrirter Salzsäure (140 g) hinzugefügt und nun fün auf dem Wasserbade erhitzt wurde, entstanden *Chin* *α-Isopropylchinolin*[2]) neben sehr viel Harz. Die letz ergab sich nur in geringer Menge. In einem Falle v. Miller und Fr. Seitz auch ein festes Propylchinoli *malpropylchinolin?*).

W. Königs und J. U. Nef[3]) haben Derivate d *Phenylchinolins*[4]) dargestellt. — Behufs der Nitrirung Py-3-Phenylchinolin (10 g) allmählich in auf 0° abgek petersäure (150 ccm) vom specifischen Gewicht 1,5 ei und nach 12 Stunden in viel Wasser gegossen, wobei d menge der entstandenen drei Mononitroderivate, $C_{15}H$ (α-, β- und γ-), als Nitrate ausfiel, während aus der durch Alkalischmachen ein öliges Gemisch des β- un vates erhalten wurde. Aus der Lösung des ersten Nied in Alkohol fällte wenig Ammoniak nur das *Py-3-α-* *phenylchinolin* (5 bis 6 g), $C_9H_6-C_6H_4(NO_2)$, welches na holtem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol weifse, nische, bei 187° schmelzende, sehr schwer in kaltem kaum in Aether lösliche Flocken vorstellt. Das *Nit* kaltem Wasser oder verdünnter Salpetersäure unlöslich, *hydrat* und das *Sulfat* leicht in heifsem, schwerer Wasser löslich. Das *Chloroplatinat* bildet gelbe Ta *Chromat* körnige, leicht in warmem Wasser lösliche Die Salze werden durch Wasser nicht zerlegt. — Um *3-β-Mononitrophenylchinolin*, $C_9H_6N-C_6H_4(NO_5)$ (3,5 bis gewinnen, wird die Mutterlauge vom α-Derivate ei der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, das Filtrat

---

[1]) Ber. 1887, 1908. — [2]) Dieser JB., Döbner, Säuren d schen Reihe (α-Alkylcinchoninsäuren.) — [3]) Ber. 1887, 622. — 1886, 947.

und, ebenso wie jenes ölige Gemisch des β- und γ-Derivates, in wenig heifser, verdünnter Schwefelsäure gelöst, aus welcher beim Erkalten das *Sulfat* der β-Verbindung in farblosen Tafeln krystallisirt. Das aus dem wiederholt umkrystallisirten Salze durch Ammoniak abgeschiedene und aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirte, stark basische β-Derivat bildet farblose, bei 117 bis 118° schmelzende Nadeln, welche leicht von Alkohol, sehr schwer von Aether aufgenommen werden. Das *Nitrat* ist schwer in kaltem, viel leichter in heifsem Wasser, das *Chlorhydrat* in beiden leicht löslich. — Das *Py-3-γ-Mononitrophenylchinolin*, $C_{15}H_{10}N_2O_2$ (0,5 g), wird aus den Mutterlaugen vom Sulfate des β-Derivates durch Natronlauge gefällt, die zähe Masse mit wenig Aether gewaschen, um sie körnig zu erhalten, und sodann mehrmals aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die resultirenden, bei 135° schmelzenden Tafeln der stark basischen Verbindung werden leicht von Alkohol, schwer von Aether aufgenommen. Die *Salze* sind leicht löslich. Das *Nitrat* krystallisirt aus Wasser in anscheinend rhombischen Tafeln. Das aus der Nitrobase durch Reduction mit Zinnchlorür hervorgehende, bei 115° schmelzende *Amidoderivat* läfst sich in ein bei 205° schmelzendes *Oxyderivat* überführen, dessen *Sulfat* gelbe, schwer lösliche Nadeln vorstellt. — Behufs der Reduction des α- und des β-Nitrophenylchinolins löst man dieses (1 Thl.) in wenig concentrirter Salzsäure, fügt eine Lösung von Zinnchlorür (2,7 Thln. $SnCl_2 . 2H_2O$) in concentrirter Salzsäure hinzu und kocht. Die wässerige Lösung des nach dem Erkalten abfiltrirten *Zinndoppelsalzes* des betreffenden Amidophenylchinolins, $C_9H_6N-C_6H_4(NH_2)$, wird langsam in kalte, verdünnte Natronlauge gegossen und die ausfallende Base aus Alkohol umkrystallisirt. Das *Py-3-α-Monoamidophenylchinolin* bildet farblose, glänzende, bei 150° schmelzende, sehr leicht in heifsem Alkohol, in Benzol und Chloroform, sehr schwer und mit blauvioletter Flourescenz in Aether lösliche, unzersetzt flüchtige Blättchen. Das *einfach saure Sulfat* und *Jodhydrat* sind orangegelb gefärbt und in heifsem Wasser leicht löslich. Das *zweifach saure Platindoppelsalz* krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in gelben Nadeln. Das *zweifach saure*

Chlorhydrat und *Sulfat* sind leicht löslich und farblos
das *saure Chromat* sich kaum in heifsem Wasser löst
gefärbt ist. Die Base ist sehr beständig gegen Oxyda
Py-3-β-Monoamidophenylchinolin bildete gelbliche,
heifsem Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Chlorof
in Aether lösliche, bei 198° schmelzende Prismen. Die
Lösung fluorescirt blauviolett. Die einfach sauren
orangegelb, die zweifach sauren farblos. Das *zwei*
Chloroplatinat ist kaum in heifsem Wasser löslich un
sirt aus concentrirter Salzsäure in gelben Prisme
Kaliumdichromat und verdünnte Schwefelsäure wird
leicht oxydirt. — Zur Darstellung der α- und β-Phen
(Oxyphenylchinoline), $C_9H_6N-C_6H_4(OH)$, löst man die
beschriebenen Amidoverbindungen in viel verdünnter
säure, setzt nach dem Abkühlen ca. $1^1/_4$ mal die berech
Natriumnitrit hinzu und kocht einige Zeit, worauf bei
das *Sulfat* des betreffenden Oxykörpers in gelben Krys
fällt. Dieses Salz wird aus heifsem Wasser umkrystallisi
Natronlauge gelöst und nun durch Kohlensäure das
ausgefällt, welches man aus Alkohol umkrystallisirt.
Phenolchinolin bildet farblose, platte Nadeln oder Prism
bei 243° schmelzen, sich unzersetzt verflüchtigen, lei
kohol und Chloroform, sehr schwer in Benzol und fa
Aether löslich sind. Fixe Alkalien und Säuren nehm
gelber Farbe auf. Das *Sulfat* bildet gelbe Tafeln,
hydrat farblose Blättchen. Beide Salze sind leicht i
schwer in kaltem Wasser löslich. Das *Kalium-* und da
salz werden durch Alkalilauge in farblosen Blättch
Das *Chloroplatinat* stellt haarfeine, gelbe, leicht in co
Salzsäure lösliche Blättchen vor. *Py-3-β-Phenolchinol*
los, schwer in Alkohol, Essigäther und Chloroform
Aether löslich, unzersetzt flüchtig und schmilzt bei 23
und Alkalien lösen es mit gelber Farbe. Die *Alkal*
in Kali- und Natronlauge leicht löslich. Das *Sulfat* b
schwer in Wasser lösliche Nadeln, das *Chlorhydra*
leicht lösliche gelbe Tafeln. Beide Oxyphenylchinolin

bei der Oxydation mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure Cinchoninsäure. — Durch Schmelzen der beiden Oxyphenylchinoline mit Aetzkali (10 Thln.) und etwas Wasser, Lösen in Wasser, Eingiefsen in heifse, verdünnte Schwefelsäure, Aufnehmen des gewaschenen Niederschlages mit Natronlauge und Einleiten von Kohlensäure wurden isomere *Phenoloxychinoline*, $C_9H_6NO-C_6H_4(OH)$, in farblosen, körnigen Krystallen erhalten. Diese Substanzen haben keine basischen Eigenschaften mehr. *Py-3-α-Phenoloxychinolin* wird schwer von allen Lösungsmitteln, am leichtesten von Eisessig, spurenweise von Alkohol aufgenommen und schmilzt bei 317° noch nicht. *Py-3-β-Phenoloxychinolin* ergiebt sich aus alkoholischer Lösung in gelblichen, bei 305° schmelzenden Nadeln. Es ist unzersetzt flüchtig, leicht in Eisessig und Alkohol, schwer in Essigäther löslich. — Die den beiden (α- und β-)Amidophenylchinolinen entsprechenden B-Dichinolyle, $C_{18}H_{12}N_2$, werden durch vierstündiges Erhitzen der ersteren (5 Thle.) mit Glycerin (17,5 Thln.), concentrirter Schwefelsäure (15 Thln.) und Nitrobenzol (3 Thln.) auf 170 bis 190° dargestellt. Nach Zusatz von Wasser, Ausschütteln des Filtrats mit Aether, nachfolgender Behandlung mit wenig Natriumnitrit, Eingiefsen in Natronlauge und Lösen des gewaschenen harzigen Niederschlages in absolutem Alkohol wurden dunkle Verunreinigungen durch Aether gefällt. Durch Versetzen des schwach gelben Filtrats mit einer alkoholischen Lösung von concentrirter Schwefelsäure resultirte das Sulfat des B-α-Dichinolyls in gelblichen Flocken. Aus der Lösung dieses Salzes in wenig Wasser fällte Salpetersäure das Nitrat in compacten Krystallen, welche wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und mit Alkohol ausgekocht, sodann mit Natronlauge zersetzt wurden. Das *Py-3-B-α-Dichinolyl* ist eine starke Base und erscheint aus Benzol in gelblichen, bei 122° schmelzenden, unzersetzt flüchtigen Krystallen. Es ist sehr leicht in Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol und Essigäther, sehr schwer in Aether löslich. Die Salze sind meistens leicht in Wasser löslich und werden davon nicht zersetzt. Das *Sulfat* ist in Alkohol unlöslich, ebenso das *Nitrat*. Das *Chloroplatinat*, $C_{18}H_{12}N_2 . 2HCl . PtCl_4$, ist nicht in heifsem Wasser, dagegen in concentrirter

Salzsäure löslich, aus welcher es in körnigen Krystallen erscheint. Das, körnige Krystalle vom Schmelzpunkt 264° vorstellende *Pikrat* ist sehr schwer in heifsem, kaum in kaltem Alkohol löslich. Das *Jodmethylat* wurde durch Behandeln der Base mit Methylalkohol und Jodmethyl in gelben, leicht in heifsem Wasser löslichen, Krystallwasser enthaltenden Nadeln erhalten. Um das B-β-Dichinolyl aus der in obiger Weise erhaltenen gelben, alkoholisch-ätherischen Lösung rein zu gewinnen, wird diese verdampft, der Rückstand mit wenig verdünnter Salpetersäure versetzt und das resultirende Nitrat wie oben weiter verarbeitet. Das *Py-3-B-β-Dichinolyl* krystallisirt aus Benzol in farblosen, bei 116 bis 117° schmelzenden Tafeln, welche unzersetzt flüchtig und sehr leicht in Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol und Essigäther, sehr schwer in Aether löslich sind. Es ist eine starke Base, deren Salze gegen Wasser beständig und darin meistens leicht löslich sind. Das *Nitrat* bildet farblose, sehr leicht in heifsem Wasser, kaum in Alkohol lösliche Wärzchen, das *Sulfat* farblose, leicht in Wasser lösliche, körnige Krystalle. Das *Chloroplatinat*, $C_{18}H_{12}N_2 . 2HCl . PtCl_4$, krystallisirt aus starker Salzsäure in gelben, nicht in heifsem Wasser löslichen Nadeln. Das *Pikrat* ist sehr schwer in heifsem Alkohol löslich und schmilzt bei 248°.

E. Hinz[1]) erhielt *p-Benzoylchinaldin* resp. *p-Dichinaldin*, allerdings in sehr geringer Ausbeute, durch Einwirkung von *Paraldehyd* auf *p-Benzoanilin*, $C_6H_5CO{-}C_6H_4NH_2$, resp. *Benzidin*, $(-C_6H_4NH_2)_2$, in salzsaurer Lösung. — Um p-Benzoylchinaldin, $C_6H_5CO{-}C_6H_4{=}[-N{=}C(CH_3){-}CH{=}CH-]$, darzustellen, wird Benzoanilin (1 Mol.) in 4 Thln. heifser, rauchender Salzsäure gelöst, der Paraldehyd (4 Mol.) allmählich hinzutropfen lassen und das Ganze fünf Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Aus der mit Wasser verdünnten, filtrirten, mit Wasserdampf und später in der Siedehitze mit Natriumnitrit behandelten Flüssigkeit wurde, nach dem Filtriren in der Kälte, durch Alkali das p-Benzoylchinaldin gefällt, welches aus heifsem Wasser in farblosen Nadeln, aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 67 bis

---

[1]) Ann. Chem. 242, 321.

68° krystallisirt, sich leicht in Alkohol, heifsem Wasser, Aether, Benzol, Chloroform und Petroleumäther löst und mit Wasserdampf nicht übergeht. Die Base siedet fast unzersetzt oberhalb 300°, ist sehr hygroskopisch und verhält sich analog den Chinolinbasen. Ihr *Chloroplatinat*, $(C_{17}H_{13}NO . HCl)_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$, erscheint aus heifsem Wasser in orangegelben, concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 108 bis 110° schmelzen. Das *Dichromat*, $(C_{17}H_{13}NO)_2 . H_2Cr_2O_7$, krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen, gelben Nadeln. Das *Jodmethylat*, $C_{17}H_{13}NO . CH_3J$, resultirt aus verdünntem Alkohol in dunkelgrünen, bei 220° schmelzenden, schwerer in absolutem als in verdünntem Alkohol oder Wasser löslichen Nädelchen. Beim Erwärmen des Jodmethylats mit concentrirter Kalilauge resultirt ein mit carmoisinrother Farbe in Alkohol und etwas Essigsäure löslicher *Farbstoff*. — Behufs der Darstellung von *p-Dichinaldin*, $\{-C_6H_3=[-N=C(CH_3)-CH=CH-]\}_2$, wird ein Gemisch von *Benzidin* (80 g), rauchender Salzsäure (400 g) und *Paraldehyd* (90 g) 10 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, sodann mit Wasser verdünnt, ausgeschiedenes Harz abfiltrirt, das stark verdünnte Filtrat mit Natriumnitrit (50 g) behandelt, sodann mehrere Stunden hindurch gekocht und das nunmehrige Filtrat mit Natronlauge gefällt. Die resultirende rohe Base wird durch Destilliren, sowie nachfolgendes Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Wasser (je 1 Vol.) in weifsen, bei 206 bis 207° schmelzenden, bei 360° fast unzersetzt siedenden, in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und schwer in Wasser, Aether, Ligroïn löslichen Nadeln gewonnen. Mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig, Säuren nehmen sie auf. Das *Chloroplatinat*, $C_{20}H_{16}N_2 . 2HCl . PtCl_4 . 2H_2O$, ergiebt sich in hellgelben, krystallinischen, auch in heifsem Wasser schwer löslichen Flocken. Das *Nitrat*, $C_{20}H_{16}N_2 . 2HNO_3$, resultirt aus alkoholischer Flüssigkeit in kleinen, farblosen, leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol löslichen Nadeln. Das *saure Chromat*, $C_{20}H_{16}N_2 . H_2Cr_2O_7$, krystallisirt aus vielem heifsem Wasser in feinen, gelben Nädelchen. Die Ausbeute an p-Dichinaldin war eine sehr geringe. Wenn *Paraldehyd* bei 125 bis 150° auf *Benzidin* einwirkt, so entsteht kein Dichinaldin, sondern in

geringer Menge eine in gelben Blättchen krystallisirende *Base*, $C_{18}H_{18}N_2$, welche kein Chinolinderivat ist.

C. Beyer[1]) hat *Chinolinderivate* aus *β-Diketonen* dargestellt, und zwar aus *Benzoylaceton*[2]) und *Dibenzoylmethan*[3]). — Anstatt das *Benzoylaceton* nach der Methode von Claisen[4]) durch Einwirkung von Benzoësäureäther auf Aceton und Natriumäthylat darzustellen, wobei nicht befriedigende Ausbeuten resultirten, liefsen Beyer und L. Claisen jetzt Essigäther auf Acetophenon reagiren, wobei sehr gute Ergebnisse erhalten wurden. — Wenn das Benzoylaceton (1 Mol.) mit Anilin (1 Mol.) auf 150° erhitzt wird, so entsteht das *Anilid*, $C_6H_5CO-CH=C(NHC_6H_5)CH_3$ oder $C_6H_5CO-CH_2C(NC_6H_5)CH_3$, des ersteren, welches aus verdünntem Alkohol in gelbweifsen, bei 110° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Dasselbe ergiebt sich auch durch mehrstündiges Kochen jener beiden Körper in Eisessiglösung. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wird es in seine Componenten gespalten. — Bei mehrstündigem Erwärmen einer Lösung des Anilids in 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht das *γ-Phenylchinaldin* (*α-Methyl-γ-phenylchinolin*[5]). — Das *Benzoylacetonamin*[6]) erhielt Beyer auch durch Stehenlassen einer Lösung des Diketons in alkoholischem Ammoniak in schönen, nach Muthmann rhombischen Krystallen. Dem Körper kommt entweder die Formel $C_6H_5CO-CH_2C(NH)CH_3$ von Fischer[6]) oder $C_6H_5CO-CH=C(NH_2)CH_3$ zu. — Aus dem *Dibenzoylmethan* ein *Anilid* in reinem Zustande zu gewinnen, ist seither nicht gelungen. Nachdem das bei 150° erhaltene rohe Reactionsproduct aus jenem Diketon (1 Mol.) und Anilin (1 Mol.) mit concentrirter Schwefelsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, die Masse in Wasser gegossen und unverändertes Dibenzoylmethan mit Aether ausgezogen worden war, resultirte eine blau fluorescirende Lösung, welche weifse Nädelchen eines sehr schwer in verdünnter Schwefelsäure löslichen, mit reinem Wasser leicht dissociirenden

---

[1]) Ber. 1887, 1767. — [2]) JB. f. 1883, 983. — [3]) Daselbst, S. 1201. — [4]) Dieser JB.: Ketone (Ber. 20, 655). — [5]) Geigy und Königs, JB. f. 1885, 1643; Beyer, JB. f. 1886, 939. — [6]) JB. f. 1885, 1643.

Sulfates lieferte. Die aus letzterem durch Ammoniak in Freiheit gesetzte und mit Aether aufgenommene Base ergiebt sich beim Verdunsten des letzteren als weifse, bei 112° schmelzende Krystallmasse. Sie stellt das *α-γ-Diphenylchinolin*, $C_{21}H_{15}N$, vor. Das *Chloroplatinat*, $(C_{21}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$, derselben ist schwer löslich.

E. Bamberger[1]) hat die Einwirkung von *Phenacylbromid* (*Bromacetophenon*[2]) auf *Chinolin* näher[3]) studirt. Das dabei glatt entstehende, im Gegensatze zu Städel's[3]) Anschauung einheitliche Product nennt Bamberger *Chinolinphenacylbromid*. Dasselbe, $C_9H_7N{=}[-Br,-CH_2-COC_6H_5]$, ist ein vollkommenes Analogon der Chinolinhalogenalkylate und vertritt in jenem die Phenacetylgruppe, die Stelle der Alkyle in letzteren. — Zur Darstellung des Körpers wurde Chinolin (1 Mol.) mit Bromacetophenon (1 Mol.) in ätherischer oder Benzollösung erwärmt oder in der Kälte sich selbst überlassen. Das Chinolinphenacylbromid scheidet sich in weifsen, langen Nadeln aus, welche leicht in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether und Benzol löslich sind, sich von etwa 115 bis 118° ab zersetzen und bei ungefähr 165° geschmolzen sind. Das *Chlorzinkdoppelsalz* fällt aus wässeriger Flüssigkeit in kleinen, in heifsem Wasser löslichen Nädelchen, das *Dichromat* in eigelben, ebenfalls in heifsem Wasser löslichen Flocken nieder. Das durch Zersetzung des Bromids mit salpetersaurem Silber erhaltene *Nitrat*, $C_{17}H_{14}NO(NO_3)$, krystallisirt aus Wasser in farblosen, gekrümmten Prismen. Nach F. A. Falck zeigt dieses Salz bei Mäusen, Fröschen und Katzen ähnliche, aber nicht identische Wirkungen wie Curare. — Die Lösungen der Salze geben auf Zusatz von Alkalien in voluminösen Flocken die *Ammoniumbase*, welche zunächst stets tief scharlachroth gefärbt ist, aber nach dem Waschen mit lauwarmem Alkohol, Lösen in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak, nochmalige Behandlung mit Alkohol u. s. w. weifs wird. Sie hat ein thonerdeartiges Aussehen und ist in Aether leicht löslich. — *Formylphenacyl-*

[1]) Ber. 1887, 3338. — [2]) JB. f. 1883, 982. — [3]) Siehe die JB. f. 1883, 982, Anm. [3]) citirte Abhandlung von Staedel.

anthranilsäure, $C_6H_4(CO_2H)-N=[-HCO,-CH_2-CO-C_6H$ sich durch allmähliches Versetzen einer Lösung von phenacylbromid (10 g) in Wasser (1200 g) unter Kü einer solchen von übermangansaurem Kalium (16 g) (600 g) sowie zwölfstündiges Stehenlassen, Filtriren, Ausl Niederschlages mit Wasser, Eindampfen auf 400 bis 50 Ansäuern. Die Säure krystallisirt aus verdünnten in silberweifsen, seideglänzenden, bei 184° schmelzen in Alkohol, ziemlich leicht in kochendem, schwer Wasser löslichen Täfelchen. Im sauren Filtrate von di fand sich als Hauptproduct der Oxydation Benzoësä ferner Chinolin vor. Beim Kochen mit verdünnter Sch geht die Formylphenacylanthranilsäure in *Phenacylanth* $C_6H_4(CO_2H)-NH-CH_2-CO-C_6H_5$, über, welche nicht wurde. — *Pyridin* liefert in ganz analoger Weise in Lösung mit *Bromacetophenon* das *Pyridinphenacylbrom* $=[-Br,-CH_2-CO-C_6H_5]$, welches aus Aetheralkohol glänzenden Prismen krystallisirt. Das *Dichromat*, $(C_{13}H_{12}$ krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden, oran Prismen, das *Chlorzinkdoppelsalz* in glänzenden, raut Tafeln. Beim Uebergiefsen mit concentrirter Natronla das Bromid ein gelbes, sehr unbetändiges Oel, welches Auftreten von starkem Geruche nach Pyridin, rasch mi brauner Farbe wieder löst. Hier entsteht, ebenso w Behandlung des Bromids in stark verdünnter, schw lischer Lösung mit Kaliumpermanganat, Benzoësäure.

M. Conrad und L. Limpach[1]) berichteten über von *Chinolinderivaten* mittelst *β-Phenylamido-α-crotonsä äther*, $(CH_3)C(NHC_6H_5)=CH-CO_2C_2H_5$ [2]), welcher letztere wärmen äquivalenter Mengen Acetessigäther und Anili Wasserbade resultirte. Wird der völlig wasserfreie Ae und nur wenige Minuten auf 240° erhitzt, so entweich alkohol, Aceton und Carbanilid. Der Auszug der Reac

---

[1]) Ber. 1887, 944. — [2]) Vgl. Knorr: Phenyl-β-imidobutter acetessigsäure) JB. f. 1884, 1371; siehe auch JB. f. 1886, 1336.

mit heifsem Wasser läfst beim Erkalten *γ-Oxychinaldin* [1]) (26 Proc. der theoretischen Ausbeute) auskrystallisiren. Aus dem Rückstande, welcher *Phenyllutidonmonocarbonsäure-Aethyläther* enthielt, wurde durch mehrstündiges Kochen mit Kalilauge, Ausschütteln der neutralisirten Lösung mit Aether und Fällen der wässerigen Schicht mit Salzsäure *Phenyllutidonmonocarbonsäure* [2]) gewonnen. Letztere schmilzt, wenn sie rasch erhitzt wird, bei 266°, bei langsamem Erhitzen bei 257°, in beiden Fällen unter Zersetzung. Bei längerem Erhitzen auf 270° zerfiel sie in Kohlensäure und *Phenyllutidon* [2]). Der Schmelzpunkt des *Pikrats* des letzteren ist hier zu 197° angegeben, während er nach Conrad und Guthzeit [2]) bei 95° liegen soll.

E. Lellmann und O. Schmidt [3]) erhielten *β-Naphtochinolin*, $C_{10}H_6$=[–N=CH–CH=CH–] [4]), auf einem nicht erwarteten Wege, und zwar in folgender Weise. — *β*-Acetnaphtalid wurde in 50procentiger Essigsäure gelöst und mit der theoretischen Menge Brom, gelöst in der nämlichen Säure, versetzt, nach beendeter Einwirkung durch Wasser gefällt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Das erhaltene *Monobromacet-β-naphtalid*, welches bei 140° [5]) schmolz, löst man in möglichst wenig heifsem Alkohol, fügt 1 Vol. starke Salzsäure hinzu und kocht, bis sich keine Krystalle von salzsaurem Bromnaphtylamin weiter abscheiden. Das aus letzterem durch Ammoniak abgeschiedene *Monobrom-β-naphtylamin*, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 63° schmolz, wurde mit 1 Thl. o-Nitrophenol, 2 Thln. Glycerin und 2 Thln. Schwefelsäure versetzt, das Ganze schwach erwärmt und nach Ablauf der ersten stürmischen Reaction etwa vier Stunden auf 150° erhitzt. Nach Verjagen des Nitrophenols durch Wasserdampf, Kochen des Rückstandes mit Thierkohle und Uebersättigen des Filtrates mit Natronlauge ergab sich bei der Destillation mit Wasserdampf das *β*-Naphtochinolin (Schmelzpunkt 93,5°).

---

[1]) Dieselben, dieser JB. S. 1023. — [2]) Dieser JB.: Säuren der Fettreihe (Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf Dimethylpyrondicarbonsäureäther); Conrad und Guthzeit. — [3]) Ber. 1887, 3154. — [4]) JB. f. 1883, 1326. — [5]) Cosiner, JB. f. 1881, 476, hatte 134 bis 135° angegeben.

Das *Chloroplatinat* des letzteren krystallisirt nicht, wie Skraup und Cobenzl[1]) angegeben hatten, mit 1 Mol., sondern mit 2 Mol. Wasser. Im Uebrigen wurden die Angaben der Letzteren über die Base und ihre Salze bestätigt gefunden, und zwar auch nach Darstellung der Base zufolge der von Jenen befolgten Methode[1]). Indessen schmolz auch das letztere Präparat nach der Destillation mit Wasserdampf und dem Umkrystallisiren aus Petroleumäther bei 93,5° (Skraup und Cobenzl fanden 90°). Das β-Naphtochinolin entsteht übrigens auch aus dem Bromnaphtylamin, wenn man im Uebrigen wie oben verfährt, aber den Zusatz von o-Nitrophenol unterläfst. — *α-Mononitro-β-naphtylamin* verhält sich hierin wie das Bromnaphtylamin, und zwar in Gegenwart oder Abwesenheit von Nitrophenol.

J. H. Reed[2]) hat salzsaures *α-* und *β-Naphtylamin* auf das aus *Paraldehyd* und *Aceton* entstehende *Aethylidenaceton*, $CH_3-CH=CH-COCH_3$ [3]), und β-Naphtylamin auf das aus *Formaldehyd* und Aceton hervorgehende *Methylenaceton*, $CH_2=CH-COCH_3$ [3]), einwirken lassen, wodurch Er einerseits zum *α-γ-Dimethyl-α-* und *-β-naphtochinolin*, $C_{15}H_{13}N$, und andererseits zum *Monomethyl-β-naphtochinolin*, $C_{14}H_{11}N$, gelangte. — Um das *α-γ-Dimethyl-β-naphtochinolin*, $C_{10}H_6=[-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=N-]$, darzustellen, mischt man Paraldehyd (4 Thle.) mit Aceton (8 Thln.) unter starker Abkühlung, leitet Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, versetzt die durch Stehenlassen tief braun gewordene Flüssigkeit mit einem Brei aus concentrirter Salzsäure (10 Thln.) und β-Naphtylamin (5 Thln.), kocht vier bis fünf Stunden, macht alkalisch, zieht mit Aether aus und kühlt die ätherische Lösung stark ab. Es scheidet sich alsdann die Base in krystallisirtem Zustande ab. Sie erscheint aus Aether in farblosen, auch in Alkohol, Aceton, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und namentlich in Chloroform leicht, in Wasser sehr schwer löslichen Nadeln, welche mit Wasserdampf schwer destilliren, bei 126 bis 127° (uncorr.) schmelzen und oberhalb 300° unter partieller Zersetzung sieden. Das *Pikrat*, $C_{15}H_{13}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 215°

1) JB. f. 1883, 1327. — 2) J. pr. Chem. [2] 35, 298. — 3) Beyer, JB. f. 1886, 940.

sich zersetzenden Nädelchen, das *Dichromat*, $(C_{15}H_{13}N)_2 . H_2Cr_2O_7$, aus schwefelsäurehaltigem Wasser in röthlichgelben Nadeln, welche schwer von heifsem, reinem Wasser aufgenommen werden und sich bei etwa 115° zersetzen. Das *Chloroplatinat*, $[(C_{15}H_{13}N . HCl)_2 . PtCl_4]_2 . 5H_2O$, scheidet sich aus Salzsäure in kleinen Nadeln, das *saure Sulfat*, $C_{15}H_{13}N . H_2SO_4$, aus verdünnter, heifser Schwefelsäure oder heifsem Wasser in feinen, schwach violetten Nadeln ab. Das in Wasser sehr leicht lösliche *Nitrat*, $C_{15}H_{13}N . HNO_3$, erscheint aus Alkohol in fleischfarbigen Nadeln, welche sich bei 181° (uncorr.) zersetzen. Aus einer Lösung der Base (1 Mol.) in Chloroform fällt nach Zusatz von Jodmethyl (1 Mol.) das *Jodmethylat*, $C_{15}H_{13}N . CH_3J$, in bräunlichen, in siedendem Wasser löslichen Nadeln aus. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung der Base in Chloroform wurde obiges *Nitrat* niedergeschlagen. Als jedoch völlig trockene salpetrige Säure zur Anwendung kam, resultirte zunächst ein weifser, flockiger Niederschlag, der sich, nach dem Waschen mit Aether und dem Trocknen, bei 210° noch nicht zersetzte, aber nach eintägigem Liegen im Exsiccator in das Nitrat überging. Aus einer Lösung von überschüssigem Dimethyl-β-naphtochinolin in Chloroform fällt Brom das *Bromhydrat*, $(C_{15}H_{13}N . Br_2)_2 . HBr$, eines *Dibromids* als rothgelbes Pulver, welches nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Chloroform bei etwa 207° (uncorr.) schmilzt. Bei längerem Kochen dieses Salzes mit 90procentigem Alkohol ergiebt sich *bromwasserstoffsaures Dimethyl-β-naphtochinolin*, $C_{15}H_{13}N . HBr . 2H_2O$, welches in weifsen, leicht in heifsem Alkohol und in Wasser löslichen Nadeln krystallisirt. Rauchende Schwefelsäure (5 Thle.) liefert mit dem Dimethyl-β-naphtochinolin (1 Thl.) bei Unterlassen des Erhitzens eine Mono- und in der Hitze (150 bis 160°) eine Disulfosäure. Die beiden Sulfosäuren lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit von einander trennen, da die Monosulfosäure in Wasser viel schwerer als jene löslich ist. *Dimethyl-β-naphtochinolinmonosulfosäure*, $C_{15}H_{12}(SO_3H)N$, ist in Alkohol und kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in kochendem Wasser sehr schwer löslich. Sie krystallisirt mit 1½ Mol. Wasser in farblosen Nädelchen, die sich

zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Das *Kaliumsalz* bildet eine leicht lösliche, krystallinische Masse, das *Kupfersalz* einen grünlichblauen Niederschlag. Die in Wasser, Aether und Alkohol leicht lösliche *Disulfosäure*, $C_{15}H_{11}(SO_3H)_2N$, krystallisirt mit 4,5 Mol. Wasser in Nadeln, welche sich zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Das *Kupfersalz*, $C_{30}H_{24}S_4O_{12}CuN . 5H_2O$, bildet bläulichweifse Nadeln, welche ziemlich leicht von siedendem, fast nicht von kaltem Wasser aufgenommen werden. Das *Baryumsalz*, $C_{15}H_{11}(SO_3)_2BaN . 7H_2O$, scheidet sich aus heifsem Wasser in farblosen Nadeln ab. *Dimethyl-β-oxynaphtochinolinmonosulfosäure*, $C_{15}H_{11}N(OH, SO_3H)$, entsteht beim Zusammenschmelzen der Disulfosäure mit Aetzkali und wenig Wasser. Die braune Schmelze wird in Wasser gelöst, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag in alkoholischem Ammoniak gelöst und wieder durch Salzsäure ausgefällt. Es resultiren in dieser Weise gelbe Nadeln, welche $1^1/_2$ Mol. Wasser enthalten und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie die obige Monosulfosäure. Die Oxysulfosäure zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, und wird von siedender, verdünnter Salpetersäure mit dunkelrother Farbe gelöst. — Beim Erhitzen von wasserfreiem *dimethyl-β-naphtochinolinmonosulfosaurem* Natrium mit Cyankalium im Wasserstoffstrome entstanden kleine Mengen eines rothen Harzes, aus dessen Benzollösung sich beim Verdunsten nadelförmige, bei 197° (uncorr.) schmelzende Krystalle abschieden. Beim Erhitzen dieses *Körpers* mit alkoholischem Kali auf 150° wurde Ammoniak abgespalten, welcher Umstand auf das Vorliegen von *Dimethylcyan-β-naphtochinolin* hindeutet. Bei 15stündigem Erhitzen des *Dimethyl-β-naphtochinolins* (20 g) mit einer Lösung (1 Liter) von übermangansaurem Kalium (50 g) auf 60 bis 70° entstand eine *β-Dimethylphenylpyridindicarbonsäure*, $C_{15}H_{12}NO_4$. Zur Abscheidung der letzteren wurde die Flüssigkeit stark eingeengt, mit Schwefelsäure neutralisirt, das entstandene Kaliumsalz in Alkohol gelöst, dieser Auszug mit Salzsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, die Lösung verdampft, der neue Rückstand mit Wasser aufgenommen und vorsichtig mit essigsaurem Kupfer versetzt. Das ausfallende blaue *Kupfersalz*

lieferte durch Zerlegen mit Wasser und Schwefelwasserstoff sowie Einengen des Filtrats die Säure als nicht krystallisirenden Syrup. Ihr *Silbersalz*, $C_{15}H_{11}NO_4Ag$, ist leicht veränderlich. — *Dimethyl-α-naphtochinolin*, $C_{15}H_{13}N$, wird in analoger Weise erzeugt wie das Dimethyl-β-naphtochinolin, nur bleibt ein grofser Theil des salzsauren α-Naphtylamins unverändert, welcher durch Filtriren zu entfernen ist, bevor man neutralisirt und mit Aether auszieht. Der Aetherextract giebt beim Kochen mit alkoholischer Pikrinsäure einen gelben, sandigen Niederschlag, welcher durch Zersetzen mit Natronlauge, Ausziehen mit Aether und Verdunsten die neue Base liefert. Die im Vacuum umdestillirte Base krystallisirt aus Petroleumäther in farblosen, bei 43 bis 44° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. Sie löst sich fast nicht in 90 procentigem Alkohol, zersetzt sich bei längerem Stehen und destillirt ziemlich schwer mit Wasserdampf über. Das *Pikrat*, $C_{15}H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 223° (uncorr.). Das *Platinsalz* ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, welcher sich bald in der Kälte, sehr rasch in der Hitze zersetzt. Kaliumdichromat färbt die schwefelsaure Lösung der Base purpurroth. Brom erzeugt in ätherischer Lösung derselben eine krystallinische Fällung, Methyljodid einen Niederschlag bräunlicher Nadeln. — Das Condensationsproduct (*Methylenaceton*) aus *Methylal* und *Aceton* liefert mit *β-Naphtylamin* neben *Methyl-β-naphtochinolin*[1]) in ziemlich reichlicher Menge *γ-Methyl-β-amidonaphtylhydronaphtochinolin*, $C_{24}H_{20}N_2$, und *β-Naphtoacridin*, $C_{21}H_{13}N$[1]). Zur Darstellung dieser drei Körper wurde ein Gemisch von Methylal (30 g) und Aceton (30 g) in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigt, sofort β-Naphtylamin (65 g) und concentrirte Salzsäure (200 g) hinzugefügt, 24 Stunden lang hingestellt, sodann vier bis fünf Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und noch heifs in überschüssige Natronlauge gegossen. Aus dem niederfallenden Harze nahm wenig Aether vorwiegend *Methyl-β-naphtochinolin*, $C_{14}H_{11}N$, und sehr wenig β-Naphtacridin auf. Der Aetherauszug wurde mit alkoholischer Pikrinsäure gefällt,

[1]) JB. f. 1886, 895.

der gelbe, sandige Niederschlag mit kaltem Alkohol gewaschen, mit Natronlauge zersetzt, wieder mit sehr wenig Aether behandelt und dieser Auszug verdunstet. Es ergab sich so das *Pikrat*, $C_{14}H_{11}N . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, des Methyl-β-naphtochinolins in Nadeln vom ungefähren Schmelzpunkt 112°. Jenes mit Aether erschöpfte, harzige Basengemisch lieferte in Acetonlösung mit alkoholischer Pikrinsäure einen gelben Niederschlag des *Pikrats* des *β-Naphtoacridins*. Die Mutterlauge gab beim Eindampfen das ebenfalls schwer lösliche *Pikrat* des *γ-Methyl-β-amidonaphtylhydronaphtochinolins*. — *β-Naphtoacridin* [1]) löst sich leicht in heifsem Alkohol, Chloroform und Aceton, sehr schwer in Aether. Die alkoholische Lösung fluorescirt schön dunkelblau. Das *Pikrat*, $C_{21}H_{13}N . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, ist sehr schwer in Alkohol löslich und krystallisirt nicht. Die gelben *Salze* des β-Naphtacridins mit Salz-, Schwefel- und Salpetersäure sind sehr schwer in Alkohol löslich und werden durch kochendes Wasser theilweise zerlegt. Mit Aethyljodid liefert die Lösung der Base in Chloroform bei 100° schöne, grüne Nadeln. Aus einer Lösung des β-Naphtacridins in Eisessig fällt wässerige Natriumnitritlösung das *salpetersaure β-Naphtoacridin*, $C_{21}H_{13}N . HNO_3$, welches aus Alkohol, worin es sich mit schön himmelblauer Fluorescenz löst, in Nadeln krystallisirt. β-Naphtacridin entsteht auch aus *Methylal* und salzsaurem *β-Naphtylamin* ohne die Beihülfe von Aceton, wenn β-Naphtylamin (40 g) mit concentrirtester Salzsäure (150 g) und Methylal (10 g) in der Kälte vermischt, bis zur Sättigung mit Salzsäuregas versetzt und nach 24stündigem Stehen einige Zeit auf 110 bis 120° erhitzt wird. — Das aus seinem obigen Pikrate abgeschiedene *γ-Methyl-β-amidonaphtylhydronaphtochinolin*, $C_{10}H_6 =[-C(CH_3)=CH-CH(C_{10}H_6NH_2)-NH-]$, krystallisirt aus einem Gemische von Alkohol und Aceton in farblosen, gekreuzten, bei 202 bis 203° (uncorr.) schmelzenden Prismen, welche leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Aether löslich sind. Das *Pikrat*, $C_{24}H_{20}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, scheidet sich aus Alkohol in gelben Nadeln ab. Das *Jodäthylat*, $C_{24}H_{20}N_2 . (C_2H_5J)_2$,

---

[1]) JB. f. 1886, 895.

wird aus einer mit Aethyljodid versetzten Lösung der Base in Chloroform bei längerem Stehenlassen in weifsen Nadeln erhalten. Eine wässerige Lösung von salpetrigsaurem Kalium fällt aus einer Lösung der Base in Eisessig eine *Verbindung* $C_{24}H_{20}N_2 . N_2O_3$, als weifse, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Masse, welche sich bei etwa 238° zersetzt.

R. Jahoda[1]) hat *Pyrenolin* — das Chinolin des Amidopyrens —, $C_{19}H_{11}N$, durch Condensation von *Amidopyren* mit Glycerin, Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure dargestellt. — Bei der Nitrirung des Pyrens nach der Vorschrift von Graebe[2]) mit verdünnter Salpetersäure entstand neben *Mononitropyren*[2]) in vorwiegender Menge *Dinitropyren*[2]). Die Trennung der beiden Producte geschah durch Alkohol und Chloroform, in welchen sich das Dinitroderivat nur schwer löst. Das Mononitropyren schmolz bei 146 bis 149°, während das Dinitroproduct sich erst oberhalb 160° bräunte und über 240° noch nicht schmolz. — Zur Darstellung des Pyrenolins wurde das durch Reduction des Mononitrokörpers mit Zinn und Salzsäure gewonnene *salzsaure Amidopyren*[3]) (10 g) mit Nitrobenzol (4 g), Glycerin (40 g) und concentrirter Schwefelsäure (19 g) während zweier Stunden gekocht, die Lösung in Wasser gegossen, mit Wasserdampf destillirt, der Rückstand nach Zusatz von Natriumdicarbonat mit Aether ausgeschüttelt und der Verdunstungsrückstand des letzteren aus Alkohol umkrystallisirt. Das resultirende Pyrenolin bildete goldgelbe, bei 152 bis 153° schmelzende Blättchen. Seine verdünnte Lösung fluorescirt schön grün. Es löst sich in der Kälte ziemlich schwer in Alkohol-Aether, Benzol und Chloroform, in der Wärme dagegen leichter. Die gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erhitzen dunkler und fluorescirt dann sehr stark grün. Die *Salze* sind gut charakterisirt, roth bis braunroth gefärbt und meistens in heifsem Wasser löslich. Das *Chlorhydrat*, $C_{19}H_{11}N . HCl$, krystallisirt aus saurer, wässeriger Lösung in gelbrothen, mikroskopischen Nädelchen. Es

---

[1]) Monatsh. Chem. 8, 442. — [2]) Graebe, JB. f. 1870, 576; f. 1881, 400. — [3]) JB. f. 1881, 401.

wird beim Kochen mit reinem Wasser zerlegt, schmilzt bei 270° und ist in heifsem Alkohol löslich. Das *Chloroplatinat*, $(C_{19}H_{11}N . HCl)_2 . PtCl_4$, ist ein rother, in heifsem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag, dessen Schmelzpunkt bei 290° noch nicht erreicht ist. Das *Sulfat*, $[(C_{19}H_{11}N)_2 . H_2SO_4]_2 . H_2O$, krystallisirt aus concentrirter, saurer Lösung in blafsrothen, mikroskopischen Nädelchen, welche leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind. Das Salz schmilzt gegen 246° und ist sehr stark hygroskopisch. Das *Pikrat*, $C_{19}H_{11}N . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, resultirt aus Alkohol, von welchem es in der Hitze leicht aufgenommen wird, in mikroskopischen Nädelchen. Beim Erhitzen der Base mit Jodmethyl (1 Mol.) auf 100° entsteht das *Jodmethylat*, $C_{19}H_{11}N . CH_3J$, welches aus Methyljodid enthaltendem Methylalkohol in dunkelrothen, mikroskopischen, bei etwa 212° schmelzenden, auch in Aethylalkohol löslichen Nadeln krystallisirt und durch Kochen mit Wasser zersetzt wird. Bei der Oxydation des Pyrenolins mit übermangansaurem Kalium in heifser, wässeriger Lösung entstand eine *Säure*, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

G. Jellinek's [1]) Untersuchungen über das Claus'sche *Dichinolin* gingen auch in ein anderes Journal [2]) über.

Die schon im vorigen Jahresberichte berücksichtigte Abhandlung von H. Weidel und H. Strache [3]) über die Constitution des *α-Dichinolins* ist auch in ein anderes Journal [4]) übergegangen.

H. Weidel und J. Wilhelm [5]) machten weitere [6]) Mittheilungen über die Oxydationsproducte des *Py α-Py α-Dichinolyls.* — Die *Kyklothraustinsäure* [6]) entsteht auch durch Erhitzen von trockener *Anthranilsäure* (1 Mol.) mit *Chinaldinsäure* (1 Mol.) auf 180 bis 190° bis zum Aufhören der Gasentwickelung. Auf Grund dieser Bildungsweise der Kyklothraustinsäure ist dieser jetzt die Formel $C_6H_4=[-CH=CH-C=N-], CO-NH-C\equiv[-CH=CH-CH=CH-C(CO_2H)=]$ zuzuschreiben. Die Ausbeute

---

1) JB. f. 1886, 974. — 2) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **94**, 173. — 3) JB. f. 1886, 960. — 4) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **94**, 122. — 5) Monatsh. Chem. 8, 197. — 6) JB. f. 1886, 961.

an dieser Säure ist keine befriedigende, da die Hauptmenge der Ausgangsmaterialien in Anilin resp. Chinolin übergeht. Nach obiger Formel der Kyklothraustinsäure ist dem nächsten Oxydationsproducte der letzteren, der *Pyridanthrilsäure* [1]), die Constitution: $[-C=N-C(CO_2H)=C(CO_2H)-CH=CH]-CO-NH-[-C=C(CO_2H)-CH=CH-CH=CH]$, beizulegen. Durch die obige Bildung der Kyklothraustinsäure ist die Constitution des hier in Frage kommenden Dichinolyls als eines Py α-Py α-Derivates definitiv erwiesen.

C. Schestopal [2]) erhielt ein *Tetramethyldichinolylin*, $\{-C_6H_3=[-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=N-]\}_2$, durch zweitägiges Erhitzen von *Benzidin* (1 Mol.) mit 3 Thln. concentrirter Salzsäure und *Aceton* (4 Mol.) auf 180°. Zur Isolirung der neuen Base wurde das Product mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit concentrirter Salzsäure gefällt und das salzsaure Salz in wässeriger Lösung mit Natronlauge versetzt, worauf sich die Base sofort krystallinisch abschied. Aus Alkohol erscheint diese in perlmutterglänzenden, weifsen, bei 232° (uncorr.) schmelzenden Blättchen, welche in Wasser völlig unlöslich sind. Sie entsteht auch, wenn man in ein Gemisch von *Aceton* (1 Mol.) und *Paraldehyd* (1 Mol.) unter Kühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet, nach eintägigem Stehenlassen ein Gemisch von *Benzidin* (etwas weniger als die berechnete Menge) und 2 Thln. concentrirter Salzsäure hinzusetzt und fünf Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Bei der letzteren Methode ist die Ausbeute eine viel bessere als im ersteren Falle. Das *Chlorhydrat*, $C_{22}H_{20}N_2 . 2HCl$, des Tetramethyldichinolylins löst sich leicht in Wasser wie Alkohol und krystallisirt aus beiden in weifsen Nadeln. Das ebenfalls leicht lösliche *Sulfat*, $C_{22}H_{20}N_2 . H_2SO_4$, erscheint aus Wasser in weifsen Nädelchen, aus Alkohol in grofsen, rhombischen Prismen. Die wässerige Lösung fluorescirt stark blau. Das *Dichromat*, $C_{22}H_{20}N_2 . H_2Cr_2O_7$, löst sich schwer in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in feinen, orangegelben Nädelchen. Das

---

[1]) JB. f. 1886, 962. — [2]) Ber. 1887, 2506.

Chloroplatinat, $(C_{22}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$, krystallisirt aus heifsem Wasser in rothgelben Nadeln. Das *Pikrat* läfst sich aus heifsem Alkohol umkrystallisiren, worin es sehr schwer löslich ist. Die in Methylalkohol gelöste Base liefert bei längerem Erhitzen mit Jodmethyl das *Jodmethylat*, $C_{22}H_{20}N_2.(CH_3J)_2$, in gelben, leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslichen Nadeln, welche von 270° ab unter Zersetzung schmelzen. Das *Jodäthylat*, $C_{22}H_{20}N_2.(C_2H_5J)_2$, stellt strohgelbe, leicht in Alkohol, schwerer in Wasser, nicht in Aether lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 158° (Zers.) vor. Durch Fällen einer wässerigen Lösung des Chlorhydrats der Base mit Chlorjod resultirt das *salzsaure Salz*, $[(CH_3)_2C_9H_4N(Cl,J).HCl]_2$, des *Tetramethyldichinolylinchlorjods* in feinen, fleischfarbigen Nädelchen, welche durch Ammoniak schwarz gefärbt werden. Bei langsamem Versetzen einer alkoholischen Lösung von *Tetramethyldichinolylin* mit Brom scheidet sich zunächst ein braungelber Körper aus, der bei weiterem Zusatze von Brom hellgelb wird. Beim Kochen der hellgelben Substanz mit Wasser resultiren weifse Flocken. Mit *Benzaldehyd* liefert das Tetramethyldichinolylin in Gegenwart von Chlorzink bei 180° eine hellgrüne Schmelze, welche beim Krystallisiren aus Alkohol eine Verbindung in stark gelben Nadeln ergiebt.

O. Hinsberg[1]) machte Vorschläge zur Nomenclatur in der *Chinoxalinreihe*. Er bezeichnet diejenigen *Chinoxaline*, welche

N

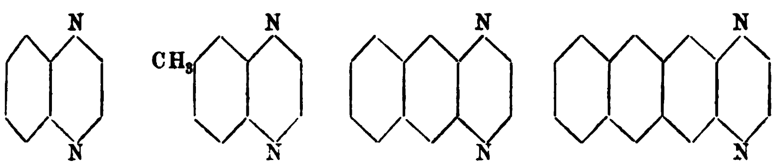
den Chinoxalinring, , zwischen zwei ringförmigen Gebilden

N

(z. B. Benzolkernen) enthalten, als „*Azine*", da ihr einfachster Vertreter bereits als Phenazin bezeichnet wird. Es ist nicht empfehlenswerth, wie Witt[2]) wollte, alle seither Chinoxaline genannten Körper als Azine zu bezeichnen. Für die Chinoxaline, welche jenen Stickstoffring in Endstellung enthalten, behält Hinsberg den Namen „*Chinoxaline*" bei. Die Verbindungen:

---

[1]) Ber. 1887, 21. — [2]) JB. f. 1886, 1120.

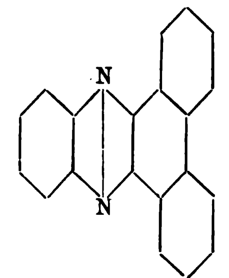


werden beziehungsweise als *Chinoxalin*, *p-Toluchinoxalin*, *Naphtochinoxalin* und *Anthrachinoxalin* bezeichnet. Die Namen *Phenazin*, *Naphtazin*, *Tolunaphtazin*, *Phenanthrazin*, *Naphtophenanthrazin* und *Dinaphtazin* entsprechen beziehungsweise den Formeln $C_6H_4=N_2=C_6H_4$, $C_6H_4=N_2=C_{10}H_6$, $C_7H_6=N_2=C_{10}H_6$, $C_6H_4=N_2=C_{14}H_8$, $C_{14}H_8=N_2=C_{10}H_6$ und $C_{10}H_6=N_2=C_{10}H_6$. Es wird stets die Gruppe mit weniger Kohlenstoffatomen zuerst genannt, die Bezeichnung für die Phenylengruppe, aufser beim Phenazin selbst, fortgelassen. Der Ring $N=[-\overset{\|}{C}-\overset{\|}{C}-, -\overset{\|}{C}-\overset{\|}{C}-]=N$ wird als *„Ketinring“* bezeichnet. Für die allgemeine, zwischen o-Diaminen und α-Diketonen stattfindende Reaction verbleibt der Name „Chinoxalinreaction“. Die Azine und die Chinoxaline im engeren Sinne werden mit den gemeinschaftlichen Namen „Chinoxalinbasen“ oder „Basen der Chinoxalinreihe“ bezeichnet.

Derselbe[1]) hat Seine[2]) Mittheilungen über *Chinoxalinbasen* in einer ausführlichen Abhandlung zusammengefafst. Die Constitution des *Ketinringes* in den eigentlichen Chinoxalinen ist noch nicht sicher festgestellt. Der Formel [N ... N] für denselben, welche bei den Azinen ziemlich fest steht, stellt sich dort der Umstand entgegen, dafs das *Toluchinoxalin* nur sehr schwer zu einer dihydrirten Base reducirbar ist (siehe unten). Einstweilen bedient sich daher Hinsberg bei den Chinoxalinen des untenstehenden Schema's. — Aus dem Reste der Abhandlung ist Folgendes anzuführen. Das *Chinoxalin*[3]) siedet nicht bei 220 bis 230°, sondern bei 220 bis 223° (uncorr.). Sein *Chlorhydrat*, $C_8H_6N_2 . HCl$, wird aus einer ätherischen Lösung der Base durch Salzsäuregas in farblosen,

1) Ann. Chem. 237, 327. — 2) JB. f. 1883, 723; f. 1884, 1383; f. 1885, 848 ff.; f. 1886, 976, 978; dieser JB., vorstehende Abhandlung. — 3) JB. f. 1884, 1383.

leicht in Wasser und auch in Alkohol löslichen Nädelchen gefällt. Es dissociirt etwas in siedender, wässeriger Lösung. In trockenem Zustande sintert es von 170 bis 184° zusammen und dissociirt bei 184°. Das *Sulfat*, $C_8H_6N_2 . H_2SO_4$, stellt silberglänzende, sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 186 bis 187° vor. — *Toluchinoxalin* [1]) siedet bei 245° (uncorr.) und zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und das gleiche allgemeine Verhalten wie Chinoxalin. Bei der Reduction mit Zinn und concentrirter Salzsäure in der Hitze entsteht daraus zuerst ein blauer Farbstoff, dann eine theerartige Masse neben Toluylendiamin. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_8N_2)_2 . 2HCl . PtCl_4$, bildet gelbe, ziemlich schwer in Wasser und Alkohol lösliche Nädelchen. Aus einer Lösung des Toluchinoxalins in Chloroform fällt überschüssiges Brom in grofsen, gelbrothen Krystallen das *Perbromid*, $C_9H_8N_2Br_2$ [2]), welches sich bei längerem Liegen an der Luft in *Bromsubstitutionsderivate* des Chinoxalins verwandelt. Das *Jodäthylat*, $C_9H_8N_2 . C_2H_5J$, des Toluchinoxalins bildet farblose, leicht in Wasser und auch in Alkohol wie Chloroform lösliche Krystalle. Eine wässerige Lösung desselben giebt mit Kalilauge eine ölige *Base*, deren Dämpfe in der Wärme sehr stark und unangenehm riechen. — *Phenanthrazin* (*Diphenylenchinoxalin*), $C_{20}H_{12}N_2$, ergiebt sich durch Zusammenbringen einer Lösung von *o-Phenylendiamin* in Alkohol mit einer schwach erwärmten von *Phenanthrenchinon* in Eisessig als ein Niederschlag feiner, hellgelber, bei 217° schmelzender Nädelchen. Die Verbindung ist schwer in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol, Chloroform und Aether, nicht in Wasser löslich. Die mit concentrirten Mineralsäuren entstehenden *Salze* sind tiefroth, sehr schwer löslich und werden durch Wasser zerlegt. Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht ein rothschwarzes Product, welches an der Luft wieder in Phenanthrazin übergeht. Letzteres könnte die vorstehende Con-



---

[1]) JB. f. 1884, 1883. — [2]) JB. f. 1886, 977.

stitution haben. — Das *Toluphenanthrazin* (*Diphenylentoluchinoxalin*[1]) ähnelt sehr dem Phenanthrazin. — Die Reaction zwischen *Phenanthrachinon* und *o-Phenylendiamin* sowie *m-p-Toluylendiamin* läfst sich zum Nachweise kleiner Mengen der beiden Basen, sowie anderer *aromatischer o-Diamine* verwerthen. Zu diesem Zwecke wird eine concentrirte, alkoholische Lösung der zu prüfenden Substanz mit einem Tropfen einer concentrirten, heifsen Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig versetzt und kurze Zeit gekocht. Ist eins der o-Diamine vorhanden, so entsteht schon während des Kochens ein voluminöser, aus hellgelben Nädelchen bestehender Niederschlag, dessen Menge beim Erkalten zunimmt. Aromatische p- und m-Diamine liefern mit Phenanthrenchinon keine chinoxalinähnlichen Producte. — Dem *α-β-Tolunaphtazin* (*β-Naphtylentoluchinoxalin*[2]) kommt wahrscheinlich die beistehende Constitution zu. — Das *Toluïndazin* (*Isatylentoluchinoxalin*[3]) hat wahrscheinlich die folgende Constitution, wonach es ein Carbazolderivat wäre. Die früher[4]) als *Toluyldioxychinoxalin* oder *Anhydroamidooxalyltoluidsäure* bezeichnete Verbindung nennt Derselbe jetzt, wie Bladin[5]), *Dioxytoluchinoxalin*, und die früher[6]) als *Chlorid* der *Anhydroamidooxalyltoluidsäure* bezeichnete Substanz jetzt *Dichlortoluchinoxalin*. Letzterer Körper giebt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge zunächst ein bei etwa 40° schmelzendes, noch chlorhaltiges *Product*, schliefslich aber Dioxytoluchinoxalin. Kochendes Anilin liefert mit dem Dichlortoluchinoxalin eine chlorhaltige, kaum basische *Verbindung*, welcher wahrscheinlich die Formel $C_7H_6=[-N=C(-NHC_6H_5)-CCl=N-]$ zukommt. Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 180° eine oberhalb 300° schmelzende, chlorfreie, in Mineralsäuren mit rother Farbe lösliche *Substanz*. — *Phenyltoluchinoxalin*, $C_7H_6=[-N=CH$

[1]) JB. f. 1884, 1384. — [2]) JB. f. 1885, 849. — [3]) JB. f. 1886, 978. — [4]) JB. f. 1882, 538; f. 1883, 723; f. 1884, 1384. — [5]) JB. f. 1884, 673. — [6]) JB. f. 1883, 724.

$-C(C_6H_5)=N-]$, entsteht beim Kochen von *Monobromacetophenon* und m-p-Toluylendiamin in alkoholischer Lösung. Es wird durch Eindampfen der Flüssigkeit, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen, bei 135° schmelzenden, leicht in heifsem Alkohol, Aether, Benzol u. s. w., kaum in Wasser löslichen Nädelchen gewonnen. Wasser fällt die Base aus ihren Lösungen in concentrirten Mineralsäuren wieder aus. In den Mutterlaugen von obigem ist ein diesem ähnelnder, aber bei etwa 105° schmelzender *Körper* enthalten, welcher wahrscheinlich ein zweites *Phenyltoluchinoxalin* ist.

Diazo- und Azoverbindungen (Ketoxime *); Hydrazine; Indigo.

a) Diazo- und Azoverbindungen.

H. Limpricht[1]) hat durch J. v. Ulatowski neue *Sulfazide* darstellen und durch Erwärmen mit Alkali in *Kohlenwasserstoffe* und *Sulfinsäuren* spalten lassen[2]). Zur Darstellung der Sulfazide wurden aromatische Amine in mit schwefliger Säure gesättigtem Alkohol von 95 Proc. gelöst, darauf unter Kühlen durch Schnee oder eine Kältemischung salpetrige Säure eingeleitet oder allmählich eine concentrirte Lösung von Kaliumnitrit hinzugefügt, worauf Wasser die Sulfazide fällte. — Das in dieser Weise gewonnene und aus Weingeist umkrystallisirte *Phenylbenzolsulfazid*[3]) schmolz bei 148 bis 150°. Bei der Ausführung seiner Darstellung mit Natriumnitrit mufs von letzterem mindestens das Doppelte der berechneten Menge angewendet werden. Aufserdem ist es erforderlich, dafs die schweflige Säure stets im Ueberschufs vorhanden sei. Zur Ueberführung des Sulfazids in die Benzolsulfinsäure[2]) wurde ersteres mit Barytwasser erhitzt,

---

*) Die Ketoxime sollen vom Jahrgang 1888 an in eine besondere Unterabtheilung dieses Capitels verwiesen werden (*F.*).

[1]) Ber. 1887, 1238. — [2]) Vgl. Escales, JB. f. 1885, 1113 (*Phenylbenzolsulfazid*). — [3]) JB. f. 1875, 705; f. 1877, 497; f. 1885, 1113.

wobei Benzol überging und benzolsulfinsaures Baryum in Lösung blieb. In analoger Weise wurden die nachfolgenden Sulfazide und Sulfinsäuren gewonnen. — *m-Mononitrophenylnitrobenzolsulfazid*, $C_{12}H_{10}(NO_2)_2N_2SO_2$, bildet ein blaſsgelbes, krystallinisches, leicht in heiſsem Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in Chloroform und Aether, sehr schwer in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, nicht in Wasser lösliches Pulver vom Schmelzpunkte (unter Zers.) 160 bis 162°. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es unter Gasentwickelung, kalte, verdünnte Natronlauge dagegen unverändert auf. Der Körper reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte langsam. Beim Kochen mit Barytwasser giebt er Nitrobenzol und *m-Mononitrobenzolsulfinsäure*, $C_6H_4(NO_2)SO_2H$, welche durch Säuren langsam in Nadeln ausgefällt wird, die bei 95° schmelzen, sehr leicht in Aether, schwer in Alkohol löslich sind und sich an der Luft zu Benzolsulfosäure oxydiren. Das *Baryumsalz*, $\{[C_6H_4(NO_2)SO_2]_2Ba\}_2 . H_2O$, und das *Kaliumsalz*, $C_6H_4(NO_2)SO_2K$, bilden leicht in Wasser lösliche Prismen, während das *Silbersalz*, $C_6H_4(NO_2)SO_2Ag$, sehr schwer lösliche Nadeln vorstellt. — *p-Mononitrophenylnitrobenzolsulfazid*, $C_{12}H_{10}(NO_2)_2N_2SO_2$, ähnelt im Aussehen und Verhalten auſserordentlich dem entsprechenden m-Derivate. Es schmilzt ebenfalls bei 160°. Mit Barytwasser erzeugt es die *p-Mononitrobenzolsulfinsäure*, $C_6H_4(NO_2)SO_2H$, welche bei 120° schmelzende, in Aether schwerer als die m-Verbindung lösliche Blättchen vorstellt. Ihr *Baryumsalz*, $[C_6H_4(NO_2)SO_2]_2Ba . H_2O$, bildet gelbliche Prismen.—*o-Mononitrophenylnitrobenzolsulfazid*, $C_{12}H_{10}(NO_2)_2N_2SO_2$, weist hellgelbe, mikroskopische, bei 150° unter Zersetzung schmelzende Prismen auf. Es gleicht in den Eigenschaften den beiden isomeren Verbindungen. — *o-Tolyltoluolsulfazid*, $C_{14}H_{16}N_2SO_2$, bildet weiſse, bei 140 bis 142° mit Zersetzung schmelzende Nadeln. Seine Eigenschaften gleichen im Wesentlichen denjenigen des Phenylbenzolsulfazids. Die daraus bereitete *o-Toluolsulfinsäure*, $C_7H_7SO_2H$, stellt gelbliche, leicht in Aether lösliche und bei 80° schmelzende Nadeln, ihr *Baryumsalz*, $[C_7H_7SO_2]_2Ba . 3H_2O$, leicht lösliche Warzen vor. — *p-Tolyltoluolsulfazid*, $C_{14}H_{16}N_2SO_2$, ergiebt sich in kleinen, bei 140° schmelzenden Nadeln, das *p-toluolsulfinsaure*

Baryum, $[C_7H_7SO_2]_2Ba$, in wasserfreien, blättrigen Krystallen. — *Mononitrotolylnitrotoluolsulfazid*, $C_{14}H_{14}(NO_2)_2N_2SO_2$, wurde aus dem p-Nitro-o-toluidin, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NO_{2[4]}, NH_{2[2]})$, vom Schmelzpunkte 107° dargestellt. Es bildet hellgelbe, bei 140 bis 142° unter Zersetzung schmelzende, den Nitrophenylnitrobenzolsulfaziden sehr ähnelnde Prismen.

J. Remsen und W. R. Orndorff[1]) haben das Verhalten der Sulfate des *Diazobenzols* und der *Diazotoluole*, sowie des *Diazobenzolnitrats* gegen Alkohol studirt[2]). — Letzteres Salz gab mit absolutem Alkohol schon bei 50 bis 60° eine Entwickelung von Stickstoff. Es resultirten bei der Zersetzung Benzol, Phenetol, o-Mononitrophenol, Dinitrophenol und theerige Massen. In gröfster Menge ergab sich Phenetol und in geringster Benzol. Die Reaction war also vorwiegend nach der Gleichung verlaufen: $C_6H_5-N_2-NO_3 + C_2H_5OH = C_6H_5-O-C_2H_5 + N_2 + HNO_3$. Beim vorsichtigen Erhitzen von Diazobenzolnitrat mit völlig trockenem Toluol auf dem Wasserbade wurden gröfsere Mengen von o-Mononitrophenol gebildet. *Diazobenzolsulfat* lieferte beim Erwärmen mit absolutem Alkohol bei 50 bis 60° Phenetol und sehr wenig Benzol. Beim Erhitzen mit Toluol lieferte das Salz p-Phenolmonosulfosäure. — *o-Diazotoluolsulfat* gab beim Erwärmen mit Alkohol vorwiegend o-Kresoläthyläther, während *p-Diazotoluolsulfat* hauptsächlich Toluol neben weniger p-Kresoläthyläther, und *m-Diazotoluolsulfat* vorwiegend m-Kresoläthyläther lieferte. — Aus Ihren Versuchen folgern Dieselben, dafs die Gegenwart einer Alkylgruppe in p-Stellung zur Diazo-Gruppe, sowie einer sauren Gruppe in m-Position zum Alkyle und in o-Stellung zur Diazogruppe die Ersetzung der letzteren durch Wasserstoff begünstigen.

W. Pukall[3]) hat das Verhalten des *p-Monoamidodiäthylresorcins*[4]) gegen salpetrige Säure und dasjenige des Reactionsproductes beim Kochen mit Wasser studirt. Eine durch Eis abgekühlte, saure Lösung von salzsaurem Amidodiäthylresorcin (5 g) wird bei

---

[1]) Am. Chem. J. 9, 387. — [2]) Vgl. Orndorff, JB. f. 1886, 1041. — [3]) Ber. 1887, 1136. — [4]) Will u. Pukall, Dieser JB.: Phenole (zur Kenntnifs des Aesculetins und einiger Derivate des Oxyhydrochinons).

Zusatz einer wässerigen Lösung von Natriumnitrit (1,5 g) sofort tief blau und darauf rasch schmutzig dunkelbraun. Wird nunmehr verdünnt und gekocht, so entweicht Stickstoff, es destillirt in relativ geringer Menge ein eigenthümlich riechendes Oel über und es wird in reichlicher Menge ein braunes Harz abgeschieden. Eine weitere Menge dieser Producte ergiebt sich beim Neutralisiren der gekochten Flüssigkeit mit Alkali. Das Harz ist nur zum kleineren Theile in Alkali löslich. Der unlösliche Rückstand wird von concentrirter Schwefelsäure mit tief blauer Farbe leicht gelöst. Der alkalische Auszug des Harzes lieferte durch Extrahiren mit Aether, Versetzen der ätherischen Lösung mit Kalkwasser oder essigsaurem Blei und Wiederausfällen der gelösten organischen Substanz sehr kleine Mengen feiner, bei 54,5° schmelzender Blättchen. Jene Verharzung findet bei Gegenwart von etwas Zinnchlorür beim Kochen nicht statt, aber auch hier resultirte nur jenes leicht flüchtige, neutrale Oel. Ganz analoge Resultate gab das reine *p-Diazodiäthylresorcinchlorid*, $C_6H_3(OC_2H_5)_2N_2Cl$, welches letztere nur in ätherischer Flüssigkeit gewonnen werden konnte. Fein gepulvertes salzsaures p-Amidodiäthylresorcin wurde in absolutem Aether suspendirt und Salpetrigsäureanhydrid eingeleitet, wobei der Körper sich zuerst aufblähte, dann hellgrün und grob krystallinisch wurde. Nunmehr wurde das Product wenig oberhalb 0° mit absolutem Aether gewaschen, abgepreſst und über Schwefelsäure getrocknet. Bei längerem Einleiten der salpetrigen Säure würden die Krystalle wieder verschwinden. Die trockene Diazoverbindung ist braun, schmilzt bei Zimmertemperatur unter Zersetzung, explodirt aber selbst bei raschem Erhitzen nicht. Die concentrirte grünlichgelbe, wässerige Lösung wird durch Platinchlorid dunkelbraun gefärbt und später krystallinisch gefällt. Alkalien zersetzen den Diazokörper schon in der Kälte unter Bildung des braunen Harzes und des neutralen Oeles. Letzteres siedete bei 222 bis 229° und erwies sich als identisch mit dem *Diäthylresorcin*, $C_6H_4(OC_2H_5)_2$, von Barth und Senhofer[1]), dessen Siedepunkt Letztere zu 251° angegeben

[1]) JB. f. 1872, 546.

hatten, während Pukall den Siedepunkt des nach Deren Methode bereiteten Diäthylresorcins stets nur zu 228 bis 230° fand. — *Tetraäthyldiresorcin*, $C_{12}H_6(OC_2H_5)_4$, wurde durch Erhitzen von Diresorcin (2 g) mit Kaliumhydrat (2 g) und Jodäthyl (5,6 g) in alkoholischer Lösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, Verjagen des Alkohols, Ausziehen mit Aether, wiederholtes Schütteln dieser Lösung mit verdünntem Alkali und Verdunstenlassen derselben, sowie Umkrystallisiren des Rückstandes aus heifsem Alkohol in farblosen, bei 110° schmelzenden Blättern erhalten, die in Wasser, Säuren und Alkalilaugen unlöslich sind. — *Diäthylresorcin-p-azoresorcin*, $C_6H_3(OC_2H_5)_2$–N_2–$C_6H_3(OH)_2$, ergab sich ziemlich glatt durch Versetzen des Diazodiäthylresorcins (1 g) in wässeriger Lösung mit Resorcin (0,5 g), Zusatz überschüssigen Alkali's und Ansäuern der gelb- bis braunrothen Lösung mit Salzäure als schön carminrother Niederschlag. Aus wenig Alkohol krystallisirt dieser *Azofarbstoff* in grün schillernden, bei 193,5° schmelzenden, nicht in Wasser und verdünnten Säuren, leicht in Alkalien, Alkohol und Aether löslichen Blättern. — Die von Will und Pukall[1]) neben dem p-Benzolazo-mono- und -diäthylresorcin bei der Aethylirung des nur oberflächlich gereinigten p-Benzolazoresorcins in kleiner Menge erhaltenen isomeren Verbindungen sind nach Pukall *Derivate* des neben der p-Verbindung in kleiner Menge entstehenden *o-Benzolazoresorcins*. Letzteres selbst liefs sich seither nicht isoliren. Um das *o-Benzolazomonoäthylresorcin*, $C_6H_5N_2$–$C_6H_3(OH, OC_2H_5)$, zu gewinnen, wird das nach dem Kochen des unreinen Benzolazoresorcins (100 g) mit Alkohol, Jodäthyl (107,5 g) und Aetzkali (52,3 g) beim Erkalten auskrystallisirte p-Benzolazomonoäthylresorcin abfiltrirt, die Flüssigkeit verdampft, der Rückstand in Aether gelöst, diese Lösung mit Wasser und verdünntem Alkali gewaschen. Die fast schwarze Lösung des ersten Auszuges (? *B.*) wird mit Säuren zerlegt und mit Aether geschüttelt, dieser Auszug verdunstet, der Rückstand mit viel kaltem, 40 procentigem Alkohol erschöpft und

---

[1]) Dieser JB.: Phenole (Aesculetin und Derivate des Oxyhydrochinons).

die Lösung entweder eingeengt oder mit Wasser versetzt, worauf sich das o-Benzolazomonoäthylresorcin in carminrothen, verfilzten Nädelchen abscheidet. Aus stark verdünntem, heifsem Alkohol krystallisirt der Körper in carminrothen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 150°, die sehr leicht in Alkohol und Aether, sowie auch in Alkalien, nicht aber in Wasser löslich sind. Bei weiterer Aethylirung des Monoäthylderivats entsteht glatt das *o-Benzolazodiäthylresorcin*, $C_6H_5N_2-C_6H_3(OC_2H_5)_2$, welches sich auch direct beim Aethyliren des rohen Benzolazoresorcins neben dem p-Benzolazodiäthylresorcin bildet, aber nur schwer von diesem zu trennen ist. Am besten löst man das Gemisch in Alkohol oder wenig Eisessig und kühlt schnell ab, ohne umzuschütteln, worauf der p-Körper in fast reinem Zustande auskrystallisirt. Die rasch abgegossene Mutterlauge scheidet die o-Verbindung in rubinrothen Täfelchen ab. Nach dem Umkrystallisiren aus wenig Eisessig und absolutem Alkohol bildet dieselbe grofse, rothe, bei 90° schmelzende, auch leicht in Aether lösliche, in Wasser, Säuren und Alkalien unlösliche Tafeln. — *o-Amidodiäthylresorcinchlorhydrat*, $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH_2.HCl$, wird durch Eintragen einer Lösung des o-Benzolazodiäthylresorcins (10 g) in einer kleinen Menge heifsen Alkohols in eine heifse Lösung von Zinnchlorür (16,6 g) in überschüssiger, concentrirter Salzsäure, Verjagen des Alkohols aus der farblosen Flüssigkeit und Erkaltenlassen in farblosen Nadeln erhalten. Man löst diese in warmem Wasser unter Zusatz von ganz wenig Zinnchlorür und fällt sie mit concentrirter Salzsäure wieder aus. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische. Das Filtrat enthält das gleichzeitig entstandene Anilin. Jenes Salz verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, und färbt sich an feuchter Luft roth bis braun. Die wässerige Lösung wird an der Luft roth und durch Platinchlorid schmutzig braun gefärbt. Das freie *o-Amidodiäthylresorcin*, $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH_2$, wird aus der mit Schwefelwasserstoff gesättigten, wässerigen Lösung des Chlorhydrats durch Soda in farblosen Blättchen gefällt, welche nach dem Waschen mit Schwefelwasserstoffwasser unter möglichstem Luftabschlufs vorsichtig getrocknet wurden. Das nunmehr schwach bräunliche Product schmolz bei 124° und

liefs sich unverändert aufbewahren. Es gab mit Mineralsäuren schöne, in Wasser etwas schwerer als bei der p-Verbindung lösliche *Salze*. Die Base ist leicht in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löslich. Wenn man bei der Abscheidung der Base aus dem Chlorhydrate mit Soda eine bis zwei Stunden lang einen Luftstrom durch die Flüssigkeit leitet und den resultirenden rothen Niederschlag wiederholt aus heifsem Alkohol krystallisirt, so resultirt glatt das *Oxydationsproduct*, $C_{18}H_{20}N_2O_3$, in tief braunrothen, bei 207° schmelzenden Nadeln. Letzteres entsteht nach der Gleichung: $2C_{10}H_{15}NO_2 + 2O = 2H_2O + C_2H_5(OH) + C_{18}H_{20}N_2O_3$. Der Körper ist leicht in heifsem Alkohol und Aether, nicht in Wasser und Alkalien, kaum in heifsen, verdünnten Säuren löslich. Seine tief braunrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird auf Zusatz von mehr Säure tief blau und zuletzt blaugrün. Wasserzusatz bewirkt den umgekehrten Farbenwechsel. Der sehr beständige Körper sublimirt zum Theil unzersetzt und wird von siedender, concentrirter Kalilauge nicht angegriffen. Die durch Reductionsmittel entfärbte alkoholische Lösung wird an der Luft rasch wieder braunroth. *o-Diazodiäthylresorcinchlorid* resultirt in der gleichen Weise, aber etwas weniger glatt als das entsprechende p-Derivat. Das graue, krystallinische, bei gewöhnlicher Temperatur beständige Product ist in Wasser mit grünlichgelber Farbe leicht löslich und verpufft schwach bei raschem Erhitzen. *Diäthylresorcin-o-azoresorcin*, $C_6H_3(OC_2H_5)_2N_2{-}C_6H_3(OH)_2$, ergiebt sich glatt durch Vermischen der wässerigen Lösungen des Diazokörpers und von Resorcin, sowie Zusatz von Alkali als graubrauner, in überschüssigem Alkali mit schön carminrother Farbe löslicher Niederschlag, den Salzsäure wieder ausfällt. Aus verdünntem Alkohol erscheint der Körper in schwach rothgelben, bei 182,5° schmelzenden Nadeln. Er löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Die rothgelbe Lösung in concentrirtem Alkali wird auf Zusatz von Wasser schön carminroth. Beim Kochen der Verbindung mit Wasser entwich reichlich Stickstoff, es entstand wenig Harz, aber ein einheitliches Product liefs sich nicht gewinnen. Wasserdampf trieb geringe Mengen eines in Wasser

mit gelber Farbe löslichen, chinonartig riechenden Körpers über.

P. Griefs[1]) erhielt *p-Triazobenzolmonosulfosäure* (*Diazobenzolimidmonosulfosäure*), $C_6H_4(SO_3H)-N=[-N=N-]$, sowie andere *Triazomonosulfosäuren*, durch die Einwirkung von *Hydrazinen* auf *Diazoverbindungen*. — *p-Triazobenzolmonosulfosaures Phenylhydrazin*, $C_6H_4(SO_3H)-N=[-N=N-].C_6H_5NH-NH_2.H_2O$, resultirt durch Vermischen einer wässerigen Lösung von *Phenylhydrazin* (1 Thl.) mit einem wässerigen Brei von *p-Diazobenzolmonosulfosäure* (1 Thl.), mehrstündiges Stehenlassen und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in gelblichweifsen Blättchen, die ziemlich leicht in heifsem Wasser und Alkohol, schwerer in den kalten Flüssigkeiten und nicht in Aether oder Chloroform löslich sind. Das Salz schmeckt ekelhaft bitter, zersetzt sich beim Erhitzen unter Verpuffung, ist gegen kochende Salzsäure beständig und wird durch Alkalien sehr leicht in die Säure und in die Base zerlegt. Die Mutterlauge von der Darstellung jenes Salzes enthält Anilin und Sulfanilsäure. Die gleichen Producte entstehen aus *Diazobenzolsalzen* und *Hydrazinmonosulfosäure*. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_4(N_3)SO_3]_2Ba.2H_2O$, wird durch Versetzen einer concentrirten, heifsen, wässerigen Lösung der Hydrazinverbindung mit Chlorbaryum oder durch Kochen derselben mit kohlensaurem Baryum gewonnen. Es erscheint aus heifsem Wasser, welches es ziemlich leicht aufnimmt, in weifsen, sechsseitigen Blättchen. Die freie *p-Triazobenzolmonosulfosäure* (wasserfrei) wurde aus dem Baryumsalze durch Zerlegen mit der berechneten Menge Schwefelsäure und Verdunsten des Filtrats über concentrirter Schwefelsäure in weifsen, an der Luft zerfliefslichen, auch in Alkohol sehr leicht löslichen Nadeln erhalten, die beim Erhitzen verpuffen. Starke Mineralsäuren zersetzen sie in der Wärme unter Entwickelung von Gas und Braunfärbung. — *Triazonaphtalinmonosulfosaures Phenylhydrazin*, $C_{10}H_6(SO_3H)-N=[-N=N-].C_6H_5NH-NH_2$, ergiebt sich in analoger Weise wie das Benzolderivat aus *Diazonaphtionsäure*, $C_{10}H_6(SO_3H)N_2$, und *Phenyl-*

[1]) Ber. 1887, 1528.

hydrazin. Sie ähnelt im Verhalten und in den Eigenschaften sehr jenem Benzolderivate. Das *Baryumsalz*, $[C_{10}H_6(N_3)SO_3]_2Ba$, ist selbst in siedendem Wasser nur sehr schwer löslich. Es bildet weifse, silberglänzende Blättchen. Die freie *Triazonaphtalinmonosulfosäure*, $C_{10}H_6(N_3)SO_3H$, bildet weifse, sehr leicht in Wasser und Alkohol lösliche, nicht zerfliefsliche Nadeln. Sie ist, wie das Benzolderivat, eine sehr starke Säure.

Die Abhandlung von R. Meldola und F. W. Streatfield [1]) über die Structur der *Azo-* und *Diazoverbindungen* ist auch in ein anderes Journal [2]) übergegangen. Dem früher [1]) beschriebenen *unsymmetrischen Dinitrodiazoamidobenzol* (Schmelzpunkt 211°) kommt die Formel $(NO_2)_{[1]}C_6H_{4[4]}-N{=}N-NH_{[3]}C_6H_4(NO_2)_{[1]}$ zu.

Dieselben [3]) haben weiter über denselben Gegenstand berichtet. Die allgemeine Annahme, dafs die Zersetzung der *Diazoamidoverbindungen* durch Säuren sich einfach durch die Gleichungen: $X-N_2-NH-Y + HCl = X-N_2-Cl + Y-NH_2$ und $X-N_2-Cl = X-Cl + N_2$ oder $X-N_2-Cl + H_2O = X-OH + N_2 + HCl$ ausdrücken lasse, ist nicht zutreffend, wie schon aus den früheren Untersuchungen Derselben (l. c.) über das unsymmetrische Dinitrodiazoamidobenzol hervorgeht. Auch ältere Untersuchungen Anderer bestätigen jene Schlufsfolgerung. So erhielt Griefs [4]) durch Zersetzung der Producte aus Diazobenzol und Amidobenzoësäure oder von Diazobenzoësäure auf Anilin durch Spaltung mit Salzsäure ein Gemisch von Anilin, Phenol, Amido- und Oxybenzoësäure. Nölting und Binder [5]) erhielten durch Spaltung der Producte aus Diazobenzolchlorid und p-Toluidin resp. aus Diazo-p-toluolchlorid und Anilin ein Gemisch von p-Toluidin, Anilin, p-Kresol und Phenol. — Meldola und Streatfield haben nun Ihre [6]) Untersuchungen über die Zersetzung von *Dinitrodiazoamidoverbindungen* durch concentrirte Salzsäure fortgesetzt, und zwar arbeiteten Sie jetzt bei gewöhnlicher Temperatur. Es bildeten sich dabei weder *Phenole* noch auch theerige Producte oder *Amidoazoverbindungen.* Die bei der Zersetzung gewonnenen sauren Lösungen erzeugten bei der Ver-

---

[1]) JB. f. 1886, 1001. — [2]) Chem. Soc. J. 51, 102. — [3]) Daselbst S. 434. — [4]) JB. f. 1874, 772. — [5]) JB. f. 1884, 816. — [6]) JB. f. 1886, 998, 1001; Dieser JB., vorige Abhandlung.

dünnung mit Wasser und Zusatz von essigsaurem Natrium wieder die ursprünglichen Dinitrodiazoamidokörper. Bei Anwendung des *unsymmetrischen Dinitrodiazoamidobenzols* vom Schmelzpunkt 211°[1]) liefs sich die Bildung von *m-Mononitrodiazobenzolchlorid*, $NO_2-C_6H_4-N_2Cl$, nachweisen, dessen *Chloroplatinat*, $(NO_2-C_6H_4N_2Cl)_2 . PtCl_4$, in orangefarbigen Nadeln ausfiel und beim Kochen mit Wasser glatt m-Mononitrochlorbenzol lieferte. Aufserdem hatten sich m- und p-Nitranilin, sowie *p-Mononitrodiazobenzolchlorid* gebildet. Letzteres liefert kein schwer lösliches *Chloroplatinat*. — Bei der Spaltung des *Aethylderivats* (Schmelzpunkt 148°)[2]) des unsymmetrischen Dinitrodiazoamidobenzols durch concentrirte Salzsäure in der Kälte entstanden Aethyl-p- und -m-nitroanilin, sowie p- und m-Mononitrodiazobenzolchlorid. — Um in einer Flüssigkeit, welche *Diazochloride*, *Nitroaniline* und *Aethylnitroaniline* enthält, die einzelnen Körper nachzuweisen, bedienen sich Dieselben des folgenden Verfahrens. Die kalte, salzsaure Lösung wird langsam in eine abgekühlte, alkalische Lösung von β-Naphtol eingetröpfelt, welche die der Menge des angewandten Dinitrodiazoamidokörpers entsprechende Menge des Phenoles enthält. Es fallen alsdann sowohl die Diazochloride, als die Nitraniline und Aethylnitraniline nieder, und zwar die ersteren als Azo-β-naphtolverbindungen und die letzteren beiden als freie Basen. Dem gewaschenen Niederschlage entzieht Salzsäure nur die letzteren, welche durch die gebräuchlichen Methoden sich identificiren lassen. Das Gleiche gilt von den ungelöst bleibenden Nitroazo-β-naphtolverbindungen. — Bei der Spaltung des *(symmetrischen) p-Dinitrodiazoamidobenzols* vom Schmelzpunkt 223°[3]) durch kalte concentrirte Salzsäure entstanden p-Nitranilin und p-Mononitrodiazobenzolchlorid. — Durch Zersetzung des *(symmetrischen) m-Dinitrodiazoamidobenzols* vom Schmelzpunkt 194°[4]) mit kalter Salzsäure resultirten m-Nitranilin und m-Mononitrodiazobenzolchlorid. Das entsprechende *Aethylderivat* vom Schmelzpunkt 119°[5]) gab bei gleicher Behandlung m-Mononitrodiazo-

---

[1]) JB. f. 1886, 1001. — [2]) Daselbst, S. 1002. — [3]) Daselbst, S. 999. — [4]) Daselbst, S. 1002. — [5]) Daselbst S. 1003.

benzolchlorid und Aethyl-m-nitroanilin. — Das *Aethylderivat* (Schmelzpunkt 191 bis 192°)[1]) des (symmetrischen) *p-Dinitrodiazoamidobenzols* erzeugte mit kalter, concentrirter Salzsäure p-Mononitrodiazobenzolchlorid und Aethyl-p-nitroanilin. — Das *Dinitrodiazoäthylamidobenzol* vom Schmelzpunkte 174 bis 175°[2]) lieferte mit kalter concentrirter Salzsäure Aethyl-p-nitroanilin und m-Mononitrodiazobenzolchlorid. — Das bei 187° schmelzende Product der Einwirkung von p-Nitrodiazobenzolchlorid auf Aethyl-m-nitroanilin, welches früher von Denselben[2]) als eine Amidoazoverbindung (*Dinitroäthylamidoazobenzol*) angesehen worden war, gab bei der Zersetzung durch kalte, concentrirte Salzsäure sehr leicht Aethyl-m-nitranilin und p-Mononitrodiazobenzolchlorid. Hiernach ist jener Körper nicht als ein Dinitroäthylamidoazobenzol, sondern als ein *Dinitrodiazoäthylamidobenzol* aufzufassen. Dasselbe lieferte mit heifser Salzsäure glatt p-Mononitrochlorbenzol und Aethyl-m-nitroanilin, sowie bei Kochen in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure anscheinend p-Phenylendiamin neben Aethyl-m-phenylendiamin. — Dieselben haben *Salze* von *Dinitrodiazoamidoverbindungen* dargestellt. Fast alle diese Salze waren explosiv und alle mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser und Alkohol unlöslich. Von den Salzen der Schwermetalle sind nur diejenigen des Cadmiums, Cobalts und Nickels krystallinisch. Sehr leicht entstehen basische Salze. Das *Kalium*- und *Natriumsalz* des *p-Dinitrodiazoamidobenzols* werden durch Lösen des letzteren in warmem Alkohol, Zusatz überschüssiger, wässeriger Alkalilauge und Verdünnen mit warmem Wasser in grofsen, bläulich metallglänzenden Nadeln erhalten. Sie sind nur in Gegenwart von überschüssigem Alkali beständig. Vom *unsymmetrischen* und vom *symmetrischen* (*m*-) *Dinitrodiazoamidobenzol* liefsen sich *Alkalisalze* nicht darstellen. Das *Silbersalz*, $NO_2-C_6H_4-N_2-NAg-C_6H_4-NO_2$, des p-Derivats resultirt aus ammoniakalischer Flüssigkeit als ein hellrother, amorpher Niederschlag, der nach dem Trocknen beim Erhitzen explodirt. Das *Silbersalz* der m-Ver-

[1]) JB. f. 1886, S. 1000. — [2]) Daselbst, S. 1003.

bindung fiel als gelbe Gallerte aus. Die *Kupfersalze*, $(NO_2-C_6H_4-N_3-C_6H_4-NO_2)_2Cu$, des p- und des symmetrischen (m-)Derivats sind beziehungsweise chocoladenbraun und hell ockerfarbig. Das *Kupfersalz* der unsymmetrischen Verbindung zeigt eine intermediäre Farbe. Diese Salze bilden amorphe, beim Erhitzen verpuffende Niederschläge. Das *Cadmiumsalz*, $(NO_2-C_6H_4-N_3-C_6H_4-NO_2)_2Cd$, der p-Verbindung resultirte in stahlblau glänzenden, beim Trocknen hellroth werdenden, beim Erhitzen explodirenden Blättchen. Das *Kobaltsalz*, $(NO_2-C_6H_4-N_3-C_6H_4-NO_2)_2Co$, und das *Nickelsalz* ergeben sich in stahlblau glänzenden, beim Trocknen kupferfarbig werdenden Blättchen.

R. Meldola[1]) stellte theoretische Betrachtungen über die Constitution der *Diazoamidoverbindungen* an, welche Er in gröfserer Ausdehnung an anderer Stelle[2]) veröffentlicht hat. Er nimmt an, dafs *Phenyl* und *Phenylen* nicht ein- resp. zwei-, sondern drei- resp. vierwerthig seien, wie dies die Formeln

```
        C=                        C=
      /    \                    /    \
  CH ||     || CH          HC ||     || CH
     ||     ||      und       ||     ||
  CH  \    /  CH           HC  \    /  CH
        C-                        C=
        |
        H
```

ausdrücken. Den *gemischten Diazoamidoverbindungen* können die Formeln gegeben werden:

```
     N=N                   N-N
  X <     > Y    oder   X <     > Y,
     =N=                   -N-
      |                     |
      H                     H
```

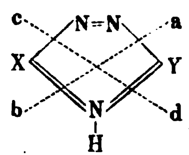
von welchen Derselbe der ersteren den Vorzug giebt. Dem *unsymmetrischen Dinitrodiazoamidobenzol* (Schmelzpunkt 211°) und seinem *Aethylderivate* (Schmelzpunkt 148°) kommen die Formeln zu:

```
                     N=N
[p]NO2-C6H4 <              > C6H4-NO2[m]   und
                     =N=
                      |
                      H
```

[1]) Chem. Soc. J. 51, 448. — [2]) Phil. Mag. [5] 23, 513.

$$[p]NO_2{-}C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=}N\\ {=}N{=}\\ |\\ C_2H_5\end{matrix}\right\rangle C_6H_4{-}NO_2[m].$$

Bei den Zersetzungen der Diazoamidoverbindungen durch Salzsäure erfolgt der Zerfall im Sinne der beiden durch die Linien ab und cd in der beistehenden Formel angedeuteten Richtung,



da beispielsweise jenes unsymmetrische Dinitrodiazoamidobenzol bei der Spaltung m- und p-Mononitrodiazobenzolchlorid neben m- und p-Mononitroanilin liefert. Den *normalen Diazoamidoverbindungen* kommt eine andere Constitutionsformel zu, und zwar die Formel:

$$X\left\langle\begin{matrix}N{=}N\\ \Vert\\ NH{-}Y.\end{matrix}\right.$$

Unter Zugrundelegung dieses Ausdruckes würden das *p-* und *m-Dinitrodiazoamidobenzol* (Schmelzpunkt 223 und 194°) und deren *Aethylderivate* (Schmelzpunkt 191 bis 192 und 119°) beziehungsweise die Formeln:

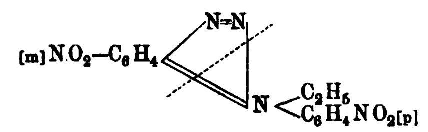
$$[p\ oder\ m]\,NO_2{-}C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=}N\\ \Vert\\ NH{-}C_6H_4{-}NO_2\,[p\ oder\ m]\end{matrix}\right.$$

und

$$[p\ oder\ m]\,NO_2{-}C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=}N\\ \Vert\\ N\left\langle\begin{matrix}C_2H_5\\ C_6H_4{-}NO_2\,[p\ oder\ m]\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

die *Dinitrodiazoäthylamidobenzole* von den Schmelzpunkten 187° und 174 bis 175° die Constitutionsformeln

$$[p]\,NO_2{-}C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=}N\\ |\\ N\left\langle\begin{matrix}C_2H_5\\ C_6H_4{-}NO_2\,[m]\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

und 

haben, in welchen die punktirten Linien andeuten, in welcher Richtung die Zersetzung der Körper durch Salzsäure stattfindet.

K. Heumann und L. Oeconomides[1]) erhielten *p-Oxyazobenzol*, $C_6H_5N{=}N_{[1]}C_6H_4(OH)_{[4]}$ [2]), glatt durch Erwärmen von *Diazoamidobenzol* mit etwas mehr als der berechneten Menge *Phenol* auf dem Wasserbade, wobei Anilin frei wurde. Durch Uebergiefsen des Rohproductes mit verdünnter Natronlauge, Ausschütteln mit Aether, Fällen der rückständigen, wässerigen Lösung mit Salzsäure und Krystallisiren aus Alkohol ergab sich das p-Oxyazobenzol in gelben, bei 148° schmelzenden Nadeln. Dieses entsteht bei der angegebenen Reaction gemäfs der Gleichung $C_6H_5N{=}N_2HC_6H_5 + C_6H_5OH = C_6H_5NH_2 + C_6H_5N{=}NC_6H_4OH$. — Auch andere *Phenole*, wie z. B. *Resorcin*, *α-* und *β-Naphtol* u. s. w., reagiren in analoger Weise glatt mit Diazoamidobenzol, *Diazoamido-p-toluol*, *Diazoamidobenzoltoluol* und anderen *Diazoamidoverbindungen*, wie denn schon von Baeyer und Jäger[3]) aus Diazobenzoldimethylamid und Resorcin das Dioxyazobenzol, sowie von Weselsky[4]) aus Diazoamidobenzol und Phloroglucin das Azobenzolphloroglucin dargestellt worden ist.

Nach Denselben[5]) ist es eine ganz allgemeine Reaction der *Diazoamidoverbindungen*, mit *Phenolen Oxyazokörper* zu liefern, ebenso wie dies Diazoamidobenzol und Phenol thun[6]). — Wenn man in geschmolzenes *Resorcin Diazoamidobenzol* einträgt und vorsichtig weiter erwärmt, so resultirt glatt das in verdünnter Kalilauge völlig lösliche *Benzol-azo-resorcin*[7]) vom Schmelzpunkte 161°, neben Anilin, gemäfs der Gleichung $C_6H_5N{=}N{-}NHC_6H_5 + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_5NH_2 + C_6H_5N{=}NC_6H_3(OH)_2$. — *Diazoamido-p-toluol*, welches durch Diazotirung von p-Toluidin

[1]) Ber. 1887, 372. — [2]) JB. f. 1879, 465. — [3]) JB. f. 1875, 696. — [4]) JB. f. 1875, 445; f. 1879, 452. — [5]) Ber. 1887, 904. — [6]) Vgl. Dieselben, vorige Abhandlung. — [7]) JB. f. 1877, 491.

und Zusatz einer alkoholischen Lösung von p-Toluidin dargestellt wurde, gab beim Erwärmen mit *Phenol* auf dem Wasserbade p-Toluidin und *p-Toluol-azo-phenol*, $C_7H_7N{=}NC_6H_4(OH)$. Letzteres wurde mit verdünnter Kalilauge aufgenommen und durch Salzsäure wieder ausgefällt. Es schmilzt bei 151° und ist identisch mit dem von Kimich[1]) erhaltenen Producte, welches Dieser *Oxyazotoluol* nannte. — *Diazoamido-p-toluol* und *Resorcin* geben in analoger Weise neben p-Toluidin das *p-Toluol-azo-resorcin*, $C_7H_7N{=}NC_6H_3(OH)_2$, welches gelbrothe, bei 184° schmelzende, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Alkalien lösliche Nädelchen vorstellt. In Säuren ist es unlöslich. — *Diazoamido-p-chlorbenzol* (aus p-Chloranilin) und Phenol liefern p-Monochloranilin (Schmelzpunkt 70°) und *Monochlor-azo-phenol*, $C_6H_4Cl_{[4]}\,{}_{[1]}N{=}N_{[1]}C_6H_4(OH)_{[4]}$, welches aus Chloroform in rothgelben, bei 151 bis 152° schmelzenden Nädelchen krystallisirt. — *Diazoamido-m-benzoësäure* (Zersetzungspunkt 180°)[2]) reagirt etwas langsamer mit Phenol als die vorigen Diozoamidokörper und es erfolgt eine ziemlich starke Harzbildung. Es resulirten m-Amidobenzoësäure (Schmelzpunkt 174°) und *Benzoësäureazophenol*, $C_6H_4(CO_2H)N{=}NC_6H_4(OH)$, vom Schmelzpunkte 220°. *Resorcin* reagirt mit Diazoamido-m-benzoësäure glatter als Phenol. — Als 5 g *Diazoamidobenzol-p-toluol* (Schmelzpunkt 85°), aus Diazo-p-toluolchlorid und alkoholischer Anilinlösung dargestellt, mit 3 g *Phenol* zunächst auf 70 bis 80° und später auf 100° erhitzt wurden, resultirten durch Zusatz verdünnter Natronlauge und Ausziehen mit Aether 2,3 g Base, die stark nach p-Toluidin roch, aber nur partiell erstarrte, und durch Ansäuern der alkalischen Lösung 4 g an *Oxyazokörper*. Aus 22 g Diazoamidobenzol-p-toluol und Phenol ergaben sich 8,9 g Base (aus 3,4 g Anilin und 3,5 g p-Toluidin bestehend) neben 18 g Oxyazokörper, welcher letztere bei etwa 122° schmolz (Schmelzpunkt des Oxyazobenzols 148°, des Toluolazophenols 151°) und aus zwei, nicht scharf von einander zu trennenden Verbindungen bestand. 25 g Diazoamido-

[1]) JB. f. 1875, 422. — [2]) Griefs, JB. f. 1861, 407 (*Diazobenzoë-Amidobenzoësäure*).

benzol-p-toluol (diesmal aus Diazobenzolchlorid und p-Toluidin erhalten), vom Schmelzpunkte 85°, lieferten mit 20 g Phenol bei gleicher Behandlung 10,4 g Base (aus 4,9 g p-Toluidin und 4,1 g Anilin bestehend) neben 17,5 g Oxyazokörper, der auch hier ein Gemenge bildete. — *Diazoamidobenzol-p-toluol* (19,5 g) und *Resorcin* (15 g) gaben bei 1/2 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade p-Toluidin (2,8 g), Anilin (2,4 g) und ein *Oxyazoproduct* (14 g). — 18 g *Diazoamido-p-chlorbenzolbenzol* (aus diazotirtem p-Chloranilin und alkoholischer Anilinlösung) lieferten mit 15 g Phenol bei 1/4 stündigem Erwärmen auf 90°, neben 4 g unveränderter Substanz, 5,5 g p-Chloranilin, kein Anilin und 7,9 g *Oxyazobenzol* vom Schmelzpunkte 148°. — *Diazoamido-p-chlorbenzol-p-toluol* (13 g), aus Diazo-p-chlorbenzolchlorid und p-Toluidin, vom Schmelzpunkte 129°, gab mit Phenol (10 g) bei 1/2 stündigem Erhitzen auf 80 bis 90° und 1/4 stündigem auf 110°, p-Chloranilin (5,5 g) und *p-Toluol-azo-phenol* (Schmelzpunkt 149°).

B. Fischer und H. Wimmer[1]) bestätigten auf Grund schon früher angestellter Versuche, dafs *Diazoamidoverbindungen* mit *Phenolen* ganz allgemein *Oxyazoverbindungen* geben, wie dies Heumann und Oeconomides[2]) constatirt hatten. Bedingung ist dabei, dafs die betreffenden Phenole überhaupt Oxyazoverbindungen zu geben vermögen. Am besten wird die Diazoamidoverbindung in das etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzte Phenol eingetragen. Man kann aber auch die gemischten alkoholischen Lösungen der Körper erhitzen, wobei dann besonders schöne Krystalle der Oxyazokörper resultiren. — *Diazoamidobenzol* und *Resorcin* (etwas mehr als 1 Mol.) lieferten Anilin und das *Dioxyazobenzol*, $C_6H_5N_2C_6H_3(OH)_2$, vom Schmelzpunkte 168°[3]). — Aus *o-Diazoamido-o-toluol* und *Resorcin* ergab sich das *Dioxyazo-o-toluol*, $C_7H_7N_2C_6H_3(OH)_2$[4]). — *Diazoxylolresorcin*, $C_8H_9N_2C_6H_3(OH)_2$, resultirte aus *Diazoamidoxylol* und *Resorcin*. Es bildete nach dem Krystallisiren aus Alkohol feurigrothe, in

[1]) Ber. 1887, 1577. — [2]) Vgl. die beiden vorstehenden Abhandlungen. — [3]) JB. f. 1877, 491 (*α-Dioxyazobenzol*). — [4]) *Resorcin-o-azotoluol*, JB. f. 1882, 1485.

Natronlauge lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 205 bis 206°. Dieselbe Substanz erhält man durch Einwirkung von *Diazoxylolchlorid* auf Resorcin in Gegenwart von essigsaurem Natrium [1]). — *Diazoamidobenzol* und *β-Naphtol* erzeugten das *Diazobenzol-β-naphtol*, $C_6H_5N_2C_{10}H_6(OH)$ [2]), zu dessen Isolirung das noch heiſse Reactionsproduct mit Alkohol versetzt, die beim Erkalten gewonnene Krystallisation zuerst mit Natronlauge, dann mit verdünnter Salzsäure behandelt und schlieſslich aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die erhaltenen mennigrothen Krystalle mit schön grünem Reflex schmolzen bei 134°. Derselbe Körper entstand aus Diazobenzolchlorid und β-Naphtol in alkalischer Lösung. — Aus *Diazoamido-p-toluol* und *β-Naphtol* gewannen Dieselben das *Diazo-p-toluol-β-naphtol* [3]), welches auch durch Reaction von *Diazo-p-toluolchlorid* auf β-Naphtol resultirte. — Aus *Diazoamido-o-toluol* und *β-Naphtol* entstand das *Diazo-o-toluol-β-naphtol* [4]).

E. Nölting und F. Binder [5]) machten eine Mittheilung „Zur Kenntniſs der *Diazoamidoverbindungen*". — Sie erhielten durch Einwirkung von *Diazobenzolchlorid* auf *p-Toluidin* und von *Diazo-p-tolylchlorid* auf *Anilin* ein und dasselbe Product [6]). Dasselbe (*Diazoamidobenzoltoluol* = *Diazoamidotoluolbenzol*) verhält sich in manchen Reactionen wie *Diazobenzol-p-toluid*, $C_6H_5N{=}N{-}NH(C_7H_7)$, in anderen wie *p-Diazototylanilid*, $C_7H_7N{=}N{-}NH(C_6H_5)$, in der Regel aber wie ein Gemisch von beiden Körpern. Nölting und Binder geben daher dem Producte die Formel $HN_3(C_6H_5, C_7H_7)$. Man erhält das Product durch Lösen von Anilin (135 g) in Salzsäure (330 g vom spec. Gewichte 1,175) und Wasser (1 Liter), Zusatz von Natriumnitrit (100 g) unter Kühlung durch Eis, 10 Minuten langes Stehenlassen und Eingieſsen in ein Gemisch von p-Toluidin (155 g) mit Wasser (1 bis 1,5 Liter) und Natriumacetat (490 bis 500 g) als gelben Niederschlag, der nach dem Krystallisiren aus Ligroïn

---

[1]) Vgl. Wallach, JB. f. 1882, 1483. — [2]) JB. f. 1886, 1059 (*α-Benzolazo-β-naphtol*). — [3]) Daselbst S. 1062 (*p-Toluolazo-β-naphtol*). — [4]) *o-Toluolazo-β-naphtol*, JB. f. 1886, 1062. — [5]) Ber. 1887, 3004. — [6]) Grieſs, JB. f. 1874, 772.

bei 85° schmilzt. In analoger Weise ergiebt sich der Körper, wie schon gesagt wurde, aus Diazo-p-tolylchlorid und Anilin. — Bei der Reduction der Verbindung in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure unter Abkühlung durch Eis entstanden Anilin, p-Toluidin, Phenylhydrazin und p-Tolylhydrazin. Mit Brom (22,7 g) lieferte sie (10 g) in Benzollösung nur Diazo-p-toluolbromid und Tribromanilin (Schmelzpunkt 117 bis 118°). Durch Lösen der Diazoamidoverbindung in einem Gemische aus 4 Thln. Anilin und 1 Thl. salzsaurem Anilin sowie mehrstündiges Erwärmen auf 60° ergaben sich nur Amidoazobenzol und p-Toluidin. Bei der in analoger Weise ausgeführten Reaction mit Dimethylanilin entstanden nur *p-Tolylazodimethylanilin* (Dimethylamidoazotoluolbenzol) vom Schmelzpunkte 166° [1]) und Anilin. Die Lösung des Diazoamidokörpers in überschüssigem Phenol gab beim Erwärmen mit etwas Aetznatron auf 60° nur Phenylazophenol (Oxyazobenzol) und p-Toluidin. Ueberschüssige, verdünnte Schwefelsäure lieferte mit der Diazoamidoverbindung Anilin, p-Toluidin, Phenol und p-Kresol. Das *Aethylderivat* des Diazoamidoproductes wurde durch Lösen des letzteren (60 g) in absolutem Alkohol, Zusatz einer ebensolchen Lösung von Natrium (6 g) und von Jodäthyl (44 g), mehrtägiges Stehenlassen, Verdunstenlassen, Ausziehen mit Aether, Schütteln der Lösung mit Wasser, Trocknen und Verdunstenlassen derselben als ein nicht krystallisirendes Oel erhalten. Durch verdünnte Schwefelsäure wurden daraus Aethylanilin, Aethyl-p-toluidin, Phenol und p-Kresol erzeugt. — Dieselben haben ferner *Diazo-p-tolylchlorid* auf *Monoäthylanilin* sowie *Diazobenzolchlorid* auf *Monoäthyl-p-toluidin* einwirken lassen und sind dabei zu zwei verschiedenen Producten — *p-Diazotolyläthylanilid*, $C_7H_7N{=}N{-}N(C_2H_5, C_6H_5)$, und *Diazobenzoläthyl-p-toluid*, $C_6H_5N{=}N{-}N(C_2H_5, C_7H_7)$ — gelangt. Das erstere wurde durch Diazotiren von 10 g p-Toluidin und Versetzen der Lösung bei Eiskälte mit 12 g Monoäthylanilin und Natriumacetatlösung dargestellt. Das abgeschiedene Oel lieferte durch Aufnehmen in Aether, Ausschütteln dieser Lösung mit

[1]) Vgl. Nölting, diesen JB. S. 1094 f.

verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser, Trocknen und Verdunsten die gesuchte Verbindung als gelbliches, nicht krystallisirendes Oel. Dieselbe gab bei der Reduction mit Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure in alkoholischer Lösung nur p-Tolylhydrazin neben Monoäthylanilin, bei der Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure nur p-Kresol und Monoäthylanilin, mit Phenol nur p-Tolylazophenol und Monoäthylanilin. Das *Diazobenzoläthyl-p-toluid* wurde analog der vorigen Verbindung gewonnen. Es erscheint aus Aether in rothen, bei 38 bis 39° schmelzenden, nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w. löslichen Krystallen. Bei der Reduction lieferte es nur Phenylhydrazin und Aethyl-p-toluidin, mit Schwefelsäure nur Phenol und Monoäthyl-p-toluidin, mit Phenol: Phenylazophenol (Oxyazobenzol) und Monoäthyl-p-toluidin. — Die Reaction von *Diazobenzolchlorid* auf *p-Monobromanilin* und diejenige von *p-Monobromdiazobenzolchlorid* auf *Anilin* gab, wie schon Griefs [1]) erkannt hatte, ein und das nämliche Product, welches in gelben, grünlich schimmernden und bei 90 bis 91° schmelzenden Nädelchen krystallisirt. Es liefert bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure nur p-Monobromanilin und Phenol. — Aus *Diazo-β-naphtylchlorid* und *Anilin* einerseits und *Diazobenzolchlorid* und *β-Naphtylamin* andererseits entstehen zwei völlig verschiedene Producte [2]). Das erstere ist eine wahre *Diazoamidoverbindung* [3]), das letztere eine *Amidoazoverbindung* [4]). Der Diazoamidokörper krystallisirt aus Alkohol, Aether oder Benzol in hellgelben, unter Zersetzung bei 150° schmelzenden Nadeln [3]). Bei der Spaltung desselben durch verdünnte Schwefelsäure entstanden: Anilin, β-Naphtylamin, Phenol und β-Naphtol, bei der Einwirkung von Anilin: Amidoazobenzol und β-Naphtylamin, mit überschüssigem Phenol: Phenylazophenol und β-Naphtylamin. — *Diazo-α-naphtylchlorid* giebt mit *Anilin* eine leicht verschmierende *Diazoamidoverbindung*, die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Anilin, α-Naphtylamin, Phenol und α-Naphtol erzeugt. Aus *Diazobenzol-*

---

[1]) JB. f. 1874, 772. — [2]) JB. f. 1885, 1039, 1040. — [3]) Daselbst, S. 1040. — [4]) Daselbst, S. 1039 (*Benzoldiazo-β-naphtylamin*).

chlorid und *α-Naphtylamin* hatte Griefs die *Amidoazoverbindung*, $C_6H_5N{=}NC_{10}H_6NH_2$, erhalten. — *Diazobenzolchlorid* und *p-Mononitroanilin* liefsen sich nicht mit einander combiniren, während *Diazo-p-nitrobenzolchlorid* mit *Anilin* eine wohl charakterisirte *Diazoamidoverbindung* erzeugte, die aus siedendem Benzol in gelben, bei 148° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln krystallisirte. Bei der Spaltung derselben durch verdünnte Schwefelsäure resultirten: Phenol und p-Mononitroanilin. Die Zersetzung in Benzollösung durch Brom ergab: Diazobenzolbromid und Monobrom-p-nitroanilin (Schmelzpunkt 104°), und zwar traten auch bei Gegenwart von überschüssigem Brom (7 Mol.) weder Di- noch Tribromnitranilin auf. Mit überschüssigem Phenol wurden bei 60° erzeugt: Phenylazophenol und p-Nitroanilin. Mit Anilin (6 bis 8 Thln.) und salzsaurem Anilin (1 Thl.) entstanden bei 60° p-Nitroanilin, Anilin, Amidoazobenzol und sehr wenig *p-Mononitroamidoazobenzol*, $C_6H_4(NO_2)N{=}NC_6H_4NH_2$. Letzteres erschien aus siedendem Alkohol in rothbraunen, sehr schwer in kaltem Alkohol löslichen Krystallen vom Schmelzpunkte 203 bis 205°. Es lieferte bei energischer Reduction Anilin und p-Phenylendiamin, dagegen in alkoholischer Lösung mit Schwefelammonium das *symmetrische p-Diamidoazobenzol*, $C_6H_4(NH_2)N{=}NC_6H_4(NH_2)$, vom Schmelzpunkte 241° [1]). Das p-Mononitroamidoazobenzol entsteht auch aus dem bei 224° schmelzenden *Dinitrodiazoamidobenzol*, $C_6H_4(NO_2)N{=}N{-}NH{-}C_6H_4(NO_2)$, mit Anilin und salzsaurem Anilin bei mehrtägigem Erhitzen. — Dieselben studirten die Einwirkung von *Diazoverbindungen* auf einige *secundäre Amine*. Dabei resultirten meistens *Diazoamidoverbindungen*. *Diazobenzolpiperid*, $C_6H_5N{=}N{-}N{=}C_5H_{10}$ [2]), wurde glatt aus *Diazobenzolchlorid* (1 Mol.), *Piperidin* (1 Mol.) und essigsaurem Natrium (1 Mol.) in wässeriger Lösung erhalten. Kochende, verdünnte Schwefelsäure spaltet es in Phenol und Piperidin. Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entstehen Phenyl-

---

[1]) Mixter, JB. f. 1883, 775 (*p-Azoanilin*); Nietzki, JB. f. 1884, 831. Dort ist der Schmelzpunkt zu 235° angegeben. — [2]) Baeyer und Jäger, JB. f. 1875, 695.

hydrazin und Piperidin. — *Diazobenzoltetrahydrochinolid*, $C_6H_5N=N-N=C_9H_{10}$, welches sich in analoger Weise mit Hülfe von *Tetrahydrochinolin* ergiebt, resultirte nur als gelbliches Oel. Es wurde durch Ausziehen mit Aether, Schütteln dieser Lösung mit stark verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser, Trocknen und Verdunstenlassen derselben gereinigt. Verdünnte Schwefelsäure erzeugt damit beim Kochen Phenol und Tetrahydrochinolin. — *Diazobenzolmonomethylanilid*, $C_6H_5N=N-N(C_6H_5, CH_3)$, resultirte in analoger Weise ebenfalls nur als ein gelbliches Oel. Dasselbe ist nicht in Wasser, dagegen in Aether, Alkohol und Benzol löslich. Beim Aufbewahren geht es zum Theil in die isomere *Amidoazoverbindung* über, namentlich wenn es noch Spuren von Säure enthält. Verdünnte Schwefelsäure erzeugt damit in der Hitze Phenol und Monomethylanilin. Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entstehen Phenylhydrazin und Monomethylanilin. — *p-Mononitrophenylazomonomethylanilin*, $C_6H_4(NO_2)N=NC_6H_4NH(CH_3)$, ergiebt sich aus *p-Mononitrodiazobenzolchlorid* und *Monomethylanilin* in Gegenwart von Natriumacetat. Es krystallisirt aus heifsem Alkohol in rothen, bei 134° schmelzenden Nadeln und giebt mit concentrirten Säuren *Salze*, welche denjenigen des Amidoazobenzols ähneln. — *Diazobenzolchlorid* giebt mit *Monoäthyl-* und mit *Monoïsobutylanilin* ölige *Diazoamidoverbindungen*, welche mit siedender, verdünnter Schwefelsäure Phenol und die ursprünglich angewandten secundären Amine liefern. — Das aus *Diazo-p-tolylchlorid* und *Monoäthyl-p-toluidin* sich ergebende ölige *Diazo-p-tolylmonoäthyl-p-toluid*, $C_7H_7N=N-N(C_2H_5, C_7H_7)$, liefert bei der Zersetzung durch Schwefelsäure p-Kresol und Aethyl-p-toluidin. — *Diazo-m-mononitrobenzol-monoäthyl-p-toluid*, $C_6H_4(NO_2)N=N-N(C_2H_5)(C_7H_7)$, krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 55° schmelzenden Nadeln und erzeugt mit siedender, verdünnter Schwefelsäure m-Mononitrophenol neben Aethyl-p-toluidin. Es verhält sich durchaus wie ein Diazoamidokörper. — *Diazo-p-mononitrobenzol-monoäthyl-p-toluid*, $C_6H_4(NO_2)N=N-N(C_2H_5, C_7H_7)$, stellt gelbe, bei 114 bis 115° schmelzende Nadeln vor. Beim Kochen mit Säuren giebt es p-Mononitrophenol und Aethyl-p-toluidin.

B. Fischer und H. Wimmer[1]) machten Mittheilungen über *Diazoamidoverbindungen*. — *Diazoamidobenzol* schmilzt, wie Fischer[2]) schon früher aussagte, bei 98° und nicht bei 91°, wie ältere Angaben lauteten. — In analoger Weise, wie Fischer[2]) das Diazoamidobenzol dargestellt hatte, liefs sich auch das *Diazoamido-p-toluol* leicht gewinnen. Dagegen bot die Darstellung von *Diazoamido-o-toluol*, $C_7H_7N_2{-}NHC_7H_7$, Schwierigkeiten dar. Sie gelang durch Lösen von 2 Mol. o-Toluidin in 3 Mol. Salzsäure und der erforderlichen Menge Wasser, Abkühlen auf — 5°, Zusatz einer Lösung von 1 Mol. Natriumnitrit, baldiges Eintragen von so viel Natriumacetat, als zur Bindung der Salzsäure nöthig war, und Stehenlassen. Die ausgeschiedene gelbrothe Masse wurde darauf in einer möglichst geringen Menge stark abgekühlten Alkohols gelöst und durch Zusatz von Eisstückchen wieder abgeschieden. Es resultirte ein krystallinisches, orangegelbes, bei 51° schmelzendes Pulver. — Bei analoger Behandlung von *Xylidin* resultirte ein rothes, nicht krystallisirbares Oel von der Zusammensetzung und dem Verhalten eines *Diazoamidoxylols*.

Th. Zincke und A. Th. Lawson[3]) machten weitere[4]) Mittheilungen über *o-Amidoazo-* und *Hydroazoïmidoverbindungen*. Um zu erfahren, ob dem *o-Diazoazo-p-toluolchlorid* thatsächlich[5]) die Formel $C_7H_6{=}[{-}N{=}NCl, {-}N{=}NC_7H_7]$ zukomme, stellten Sie Combinationsproducte desselben mit Phenolen und Aminen, und zwar mit *α*- und *β-Naphtol* und *β-Naphtylamin*, dar, ohne aber auf Grund des Verhaltens der Derivate zu sicheren Schlufsfolgerungen gelangen zu können. — Um die *Disazoverbindung* $C_7H_6{=}[{-}N_2C_{10}H_6(OH), {-}N_2C_7H_7]$ aus *o-Diazoazotoluol* und *α-Naphtol* zu erhalten, wurde o-Amidoazotoluol (5 g) in Alkohol (50 g) gelöst, concentrirte Salzsäure (5 g) und nach dem Erkalten langsam eine Lösung von Natriumnitrit (1,6 g) in Wasser (8 g), sowie eine alkoholische Lösung von *α*-Naphtol (3 g) und so lange concentrirte Natronlauge hinzugefügt, als noch ein tiefrother Niederschlag ausfiel. Letzterer, das Natriumsalz der Disazoverbindung, lieferte

---

[1]) Ber. 1887, 1581. — [2]) JB. f. 1884, 818. — [3]) Ber. 1887, 1176. — [4]) JB. f. 1886, 1052. — [5]) Daselbst, S. 1057.

durch Zersetzen mit Essigsäure und Umkrystallisiren aus Anilin die Diazoverbindung in braunrothen, zu Warzen gruppirten, bei 210° schmelzenden, in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslichen Nädelchen. Verdünnte, alkoholische Natronlauge nimmt dieselbe leicht mit violettrother Farbe, wässerige Natronlauge nicht auf. Das *Natriumsalz* wird durch Wasser zerlegt. Beim Kochen der Verbindung in alkoholischer oder essigsaurer Lösung mit Zinnchlorür entstanden *Toluolazoïmidotoluol* (Schmelzpunkt 126°)[1]) und Amido-α-naphtol neben wenig o-Toluylendiamin und Toluidin. — Das Combinirungsproduct aus *o-Diazoazotoluol* und *β-Naphtol* wurde in analoger Weise wie dasjenige aus α-Naphtol dargestellt, wobei aber durch die Natronlauge direct die freie *Disazoverbindung* $C_7H_6=[-N_2C_{10}H_6(OH), -N_2C_7H_7]$ gefällt wurde. Diese krystallisirt aus Chloroform oder Benzol in tiefrothen, bei 177° schmelzenden, in Alkohol, Aceton und Benzin schwer, in Chloroform, Benzol und Xylol leicht löslichen Prismen von intensivem, grünem Metallglanz. Alkoholische Natronlauge nimmt nur wenig davon auf. Bei der Reduction in Chloroform-Alkohollösung entstand das *Toluolazoïmidotoluol*, vom Schmelzpunkte 126°[2]), neben Amido-β-naphtol, p-Toluidin und o-Toluylendiamin. — Um die *Disazoverbindung* $C_7H_6=[-N_2C_{10}H_6NH_2, -N_2C_7H_7]$ aus *o-Diazoazotoluol* und *β-Naphtylamin* zu gewinnen, wurde die in der vorher beschriebenen Weise bereitete Lösung des Diazoazotoluols mit einer alkoholischen Lösung von β-Naphtylamin und eventuell mit Natronlauge versetzt, der Niederschlag aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Die resultirenden, tiefrothen, bei 201 bis 203° schmelzenden Blättchen lösten sich leicht in Chloroform sowie in Benzol und gaben bei der Reduction das obige *Toluolazoïmidotoluol* (Schmelzpunkt 126°), wahrscheinlich neben o-Naphtylendiamin. Auch beim Kochen der Disazoverbindung mit Salzsäure in alkoholischer oder essigsaurer Lösung ergab sich das Toluolazoïmidotoluol. — Die *Diazoderivate* des *p-Amidoazotoluols* ($CH_3:NH_2:N_2 = 1:2:5.2$), lassen sich in analoger Weise darstellen wie diejenigen[3]) des o-Amidoazotoluols. Man

---

[1]) JB. f. 1886, 1055. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 1053.

löst das p-Amidoazotoluol in Alkohol, setzt überschüssige Säure hinzu, leitet unter guter Kühlung salpetrige Säure ein und fällt mit Aether die betreffenden *Salze* aus. Diese sind weniger intensiv gefärbt und verpuffen mit gröfserer Heftigkeit als die isomeren o-Verbindungen. Beim Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder verdünnter Jodwasserstoffsäure geben sie Stickstoff aus, ohne sich aber in glatter Weise zu zersetzen. Das salpetersaure *p-Diazoazotoluol* bildet bräunlichgelbe, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösliche Nadeln. Aus den Lösungen der Salze fällt Bromwasser das *p-Diazoazotoluolperbromid*, $C_{14}H_{13}N_4Br_3$, als gelben, krystallinischen, beim Stehen in feine, violette, bei 96° schmelzende Nadeln übergehenden Niederschlag. *p-Diazoazoïmid*, $C_{14}H_{13}N_5$, resultirt durch Uebergiefsen des Perbromids mit alkoholischem Ammoniak. Es bildet gelbliche, bei 58 bis 60° schmelzende, aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirbare Blättchen. Beim Erhitzen oder in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt es sich unter Bildung brauner Producte. Bei der Reduction der Diazosalze des p-Amidoazotoluols mit Zinkstaub und Essigsäure oder Zinnchlorür entstanden o-Toluidin und o-m-Toluylendiamin, während unter Anwendung von schwefligsaurem Natrium *diazoazotoluolmonosulfosaures Natrium*, $C_7H_6=[-N_2SO_3Na, -N_2C_7H_7]$, resultirte. Letzteres bildete einen feinen, röthlichen, krystallinischen Niederschlag. Es löst sich schwer in Wasser, leicht in heifsem Alkohol und krystallisirt daraus in feinen Schuppen. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure liefert es o-Toluidin und o-m-Toluylendiamin. Die Diazosalze des p-Amidoazotoluols geben mit *β-Naphtol* die bei 186° schmelzende *Disazoverbindung*, welche tiefrothe, in heifsem Alkohol und Benzol leicht lösliche Nadeln bildet und bei der Reduction mit Zinnchlorür β-Amidonaphtol, o-Toluidin, sowie o-m-Toluylendiamin giebt. Die Diazosalze des p-Amidoazotoluols verhalten sich somit nur theilweise analog den entsprechenden o-Verbindungen.

Dieselben [1]) berichteten weiter [2]) über *o-Amidoazo-* und

[1]) Ber. 1887, 2896. — [2]) JB. f. 1886, 1052; dieser JB., vorige Abhandlung.

Hydroazoïmidoverbindungen. Die Resultate Ihrer Untersuchungen bestätigten die bedingungsweise Auffassung [1]) der seither von Ihnen als *Hydroazoïmidoverbindungen* angesehenen Derivate aus *β-Naphtylamin* und *Diazosalzen* als *o-Amidoazoverbindungen*, indem die fraglichen Körper ähnliche Umwandlungsproducte (vor Allem *Diazoverbindungen* und *Diazohydrüre*) liefern, wie das o-Amidoazotoluol [2]). Es resultirten auch gut charakterisirte Salze. Dagegen gelang es nicht, die *Diazoimide* oder deren Zersetzungsproducte aus den *Perbromiden* zu erhalten. Die seitherigen Untersuchungen erstreckten sich auf das Benzolazo-β-naphtylamin aus β-Naphtylamin und Benzoldiazochlorid und das *β-Naphtalinazo-β-naphtylamin* [3]) (*β-Amidoazonaphtalin*) aus β-Naphtylamin und β-Naphtalindiazochlorid. Einige mit dem *m-Mononitrobenzolazo-β-naphtylamin* angestellte Versuche ergaben ein ähnliches Resultat. Die von Meldola [4]) angegebene Bildung einer *Nitrosoverbindung* dieses Körpers erscheint hiernach nicht wahrscheinlich. — *Benzolazo-β-naphtylamin* [5]) besitzt schwach basische Eigenschaften. Die *Salze* sind schwach gefärbt, werden aber von überschüssiger Säure mit dunkelrother Farbe aufgenommen. Sie werden leicht von Wasser und Alkohol, schwerer von Eisessig zersetzt, weshalb man sie am besten aus essigsaurer Lösung darstellt. Das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_6(NH_2)N_2C_6H_5 . HCl$, resultirt durch Lösen der Azoverbindung (1 Thl.) in Eisessig (15 Thln.) und Zusatz von concentrirter Salzsäure (3 Thln.) sofort in gelblichen Nadeln. Das analog dargestellte *Sulfat*, $C_{10}H_6(NH_2)N_2C_6H_5 . H_2SO_4$, bildet bräunlichgelbe Nadeln. Die *Diazoverbindungen* ergeben sich leicht beim Einleiten von salpetriger Säure in die essigsaure Lösung der Salze des Benzolazo-β-naphtylamins. Die so entstehenden *Diazosalze* sind mit Ausnahme des Sulfats nur schwer isolirbar; sie sind braunroth

---

[1]) JB. f. 1886, 1058. — [2]) Daselbst, S. 1052; dieser JB. vorige Abhandlung. — [3]) JB. f. 1885, 1041 (*β-Naphtalindiazo-β-naphtylamin*). — [4]) JB. f. 1884, 826 (*m-Nitrobenzolazoamido-β-naphtalin*); vgl. auch Lawson, JB. f. 1885, 1039 (*m-Nitrobenzoldiazo-β-naphtylamin*). — [5]) *Benzoldiazoamido-β-naphtalin*, JB. f. 1885, 1039.

gefärbt und leicht zersetzlich. Beim Erhitzen derselben mit Alkohol oder Jodwasserstoff tritt Verharzung ein. Um das *Diazochlorid* zu gewinnen, löst man 1 Thl. der Azoverbindung in 15 Thln. heifsem Eisessig, setzt 3 Thle. concentrirte Salzsäure hinzu und leitet nach dem Erkalten in den resultirenden dicken Brei möglichst kurze Zeit salpetrige Säure ein, bis beim Stehenlassen eine klare, dunkelrothe Lösung entsteht. Durch Zusatz von absolutem Alkohol und Aether wird das Chlorid theilweise abgeschieden. Platinchlorid fällt aus der Lösung das *Chloroplatinat*, $[C_{10}H_6(N_2Cl)N_2C_6H_5]_2 . PtCl_4$. Das schwieriger als das Chlorid lösliche *Sulfat* wird durch Alkohol und Aether in braunen Nadeln abgeschieden. Das *Diazoperbromid*, $C_{10}H_6(N_2Br_3)N_2C_6H_5$, wird aus der essigsauren Lösung des Chlorids durch Bromwasser gefällt. Es bildet hochrothe Nädelchen, die mit Alkohol rasch verharzen und durch wässeriges wie alkoholisches Ammoniak zersetzt werden. Ein *Diazoïmid* liefs sich aus dem Perbromid nicht erhalten. — Nach dem Versetzen der essigsauren Lösung des Diazochlorids mit Eiswasser entweicht bald Stickstoff und es scheidet sich *Benzolazo-β-naphtol* (Schmelzpunkt 132 bis 133°) [1]) ab. Bei der Reduction des Diazochlorids mit Zinnchlorür in der gut gekühlten essigsauren Lösung fällt zunächst eine rothbraune Masse nieder, die durch mehr Zinnchlorür in Lösung gebracht wird. Wird nun einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten filtrirt und mit Wasser versetzt, so fällt das *Diazohydrür*, $C_{10}H_6(N_2H)N_2C_6H_5$, nieder, welches aus Alkohol, Eisessig oder Benzol in farblosen, bei 204 bis 205° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Der Körper ist indifferent, nicht weiter reducirbar und liefert bei der Oxydation leicht wieder die Diazoverbindungen, mit Brom in essigsaurer Lösung das obige Diazoperbromid, mit Chlor eine unbeständige Verbindung (*Diazoperchlorid?*) und mit Salpetersäure das *Diazonitrat*. Das Diazohydrür geht beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° in die *Acetylverbindung* $C_{10}H_6(N_2C_2H_3O)N_2C_6H_5$ über, welche aus Alkohol in farblosen, bei 137 bis 139° schmelzenden Nadeln erscheint. — *β-Naphtalin-*

---

[1]) JB. f. 1883, 794; f. 1884, 878; f. 1886, 1059.

azo-β-naphtylamin (*β-Amidoazonaphtalin*[1]) liefert aus essigsaurer Lösung ebenfalls *Salze*, welche leicht von Wasser und Alkohol, schwerer von Essigsäure zersetzt werden. Das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_6(NH_2.HCl)N_2C_{10}H_7$, bildet bräunlichgelhe Nädelchen, das *Sulfat*, $C_{10}H_6(NH_2.H_2SO_4)N_2C_{10}H_7$, schmutziggelbe oder bräunliche Nadeln. Das *Diazochlorid* wurde genau wie bei der vorigen Verbindung dargestellt. Es ist in essigsaurer Lösung beständig, wird aber durch Wasser und Alkohol rasch zersetzt. Mit Platinchlorid resultirt daraus ein *Chloroplatinat*, mit Bromwasser aus essigsaurer Lösung das *Perbromid* in braunrothen Nädelchen. Durch Eiswasser wird das Diazochlorid in das *β-Oxyazonaphtalin* von Nietzki und Goll[2]) verwandelt. Das *Diazohydrür*, $C_{10}H_6(N_2H)N_2C_{10}H_7$, läfst sich leicht durch Reduction des Diazochlorids mit Zinnchlorür bereiten. Es erscheint aus Alkohol in weifsen, bei 202 bis 204° schmelzenden Nadeln, ist leicht in heifsem Alkohol und heifsem Eisessig, schwer in Benzol löslich. Der Körper gleicht im Verhalten völlig dem vorigen Diazohydrür. Brom erzeugt damit in essigsaurer Lösung das *Diazoperbromid*, Salpetersäure das *Diazonitrat*. Ein *Acetylderivat* des Hydrürs konnte nicht dargestellt werden.

Dieselben[3]) machten eine ausführliche Mittheilung über *Azoïmidoverbindungen*. Das von Denselben[4]) durch Oxydation von *o-Amidoazo-p-toluol* gewonnene *Toluolazoïmidotoluol* (Schmelzpunkt 125 bis 126°) resultirt glatt auch beim Erhitzen des *Imides* des o-Diazoazo-p-toluols[5]). Der Versuch, eine directe Beziehung zwischen dem *Azoïmidotoluol* von Ladenburg[6]) und jenem Oxydationsproducte aufzufinden, blieb erfolglos. Das *Azoïmidotoluol* kann durch Einwirkung von Amylnitrit auf salzsaures o-Toluylendiamin dargestellt werden. Vortheilhafter ist die Methode von Bössneck[7]), bei welcher es sich aber empfiehlt, das Umkrystallisiren des zunächst resultirenden Acetylazimidotoluols zu unterlassen, sondern vielmehr letzteres

[1]) JB. f. 1885, 1041 (*β-Naptalindiazo-β-naphtylamin*), 1072; f. 1886, 1047. — [2]) JB. f. 1886, 1048. — [3]) Ann. Chem. 240, 110. — [4]) JB. f. 1885, 1048. — [5]) JB. f. 1886, 1055. — [6]) JB. f. 1876, 721 (*Amidoazotoluylen*). — [7]) JB. f. 1886, 846.

durch Kochen mit mäfsig concentrirter Salzsäure zu verseifen, zu verdampfen, das abgeschiedene Azimidotoluol abzufiltriren, das saure Filtrit theilweise mit Natronlauge zu sättigen, darauf überschüssiges Natriumdicarbonat hinzuzufügen und mit Aether auszuziehen. Das im Vacuum destillirte und aus Toluol umkrystallisirte Azimidotoluol schmilzt bei 83 bis 84° und siedet unter 12 mm Druck bei 210 bis 212°. Es ist eine schwache Base, welche mit Salz- und Schwefelsäure unbeständige Salze, und mit Platinchlorid ein *Chloroplatinat* liefert [1]). Das Azimid zeigt auch schwach sauren Charakter. Seine Alkalisalze sind leicht, die Salze der schweren Metalle nicht löslich. Das *Natriumsalz*, $C_7H_6N_3Na$, bildet in Alkohol lösliche Nädelchen, welche Wasser nur unter partieller Zersetzung und ziemlich schwer aufnehmen. Das *Silbersalz*, $C_7H_6N_3Ag$, das *Quecksilbersalz*, $(C_7H_6N_3)_2Hg$, das *Bleisalz* u. s. w. sind weifse Niederschläge. Das Quecksilbersalz krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, bei 234 bis 235° schmelzenden Nadeln. Beim Behandeln des o-Azimidotoluols oder seines Silbersalzes mit Chloracetyl, oder des *Acetyl-o-toluylendiamins* mit salpetriger Säure entsteht neben dem *Acetylazoïmidotoluol* (Schmelzpunkt 130,5°) von Bössneck [2]) eine bei 93 bis 94° schmelzende *Acetylverbindung*. Diese Körper lassen sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether und Benzin, sowie mechanisches Auslesen von einander trennen. Beide Acetylderivate liefern bei der Verseifung wieder das o-Azimido-p-toluol. Sie sind wahrscheinlich physikalisch isomere Derivate eines und desselben *Azoïmidotoluols*, $C_7H_6{=}[-\underline{N-, -N}-]{=}NH$. Die Verbindung (Schmelzpunkt 130,5 resp. 132°) von Bössneck bezeichnen Dieselben mit α- und diejenige vom Schmelzpunkt 93 bis 94° mit β-. Das *α-Acetyl-o-azoïmido-p-toluol* erscheint aus heifsem Wasser, Alkohol oder Essigsäure in Nadeln vom Schmelzpunkt 132° (nach Bössneck 130,5°), aus Aether in compacten, anscheinend monoklinen Krystallen. *β-Acetyl-o-azoïmido-p-toluol* krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln, aus Aether-Benzin in monoklinen Formen (Schmelzpunkt 93 bis 94°). Oberhalb 200° gehen die

---

[1]) Siehe Ladenburg a. a. O. — [2]) JB. f. 1886, 846.

beiden Modificationen theilweise in einander über. — **Dieselben** stellten ferner *Toluolazammoniumverbindungen* dar. Bei der Behandlung der *Silberverbindung* des o-Azimido-p-toluols mit Jodmethyl entstand kein *Methylazoïmidotoluol* und nur sehr wenig einer Azammoniumverbindung, dagegen das *Doppelsalz* (siehe unten) von *Jodsilber* mit dem unten zu besprechenden *Azammoniumjodide*. Eine ähnliche Verbindung resultirt aus dem *Quecksilbersalze* des Azimidotoluols mit Jodmethyl. Das *Azoïmidotoluol* selbst oder seine *Acetylverbindung* liefert bei 100° mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol lediglich das *Dimethyltoluolazammoniumjodid*, $C_7H_6N_3(CH_3)_2J$. Die löslichen *Salze* der Toluolazammoniumbasen, sowie die Hydroxyde schmecken bitter. *Dimethyltoluolazammoniumjodid* bildet weifse, bei 217° schmelzende, leicht in Wasser, schwerer in Alkohol lösliche Nadeln. In alkoholischer Lösung liefert es mit Jod ein beständiges *Trijodid*, $C_7H_6N_3(CH_3)_2J.J_2$, welches sehr leicht entsteht und aus heifsem Alkohol in rothbraunen, bei 100 bis 102° schmelzenden Nadeln krystallisirt, sowie ein *Pentajodid*, $C_7H_6N_3(CH_3)_2J.J_4$, welches nur bei Anwesenheit von viel überschüssigem Jod entsteht, schwerer als das Dijodid löslich ist und in dunkelbraunen, bei 80° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Dimethyltoluolazammoniumjodid zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in Jodmethyl und eine gelbliche, krystallinische Masse, welche sich im Vacuum destilliren läfst, bei Contact mit Wasser ölig wird, ohne in Lösung zu gehen, und wahrscheinlich das *Methylazoïmidotoluol*, $C_7H_6N_3CH_3$, vorstellt. Mit den Jodiden schwerer Metalle giebt das Azammoniumjodid sehr leicht *Doppelsalze*. Das *Jodquecksilber*- und das *Jodsilberdoppelsalz* lassen sich (wie schon erwähnt) durch Erhitzen des *Quecksilber*- und des *Silbersalzes* von *Toluolazoïmid* mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° oder auch aus Jodquecksilber-Jodkaliumlösung resp. einer Lösung von Jodsilber in Natriumhyposulfitlösung und dem Azammoniumjodide gewinnen. *Dimethyltoluolazammonium-Quecksilberjodid*, $C_7H_6N_3(CH_3)_2J.HgJ_2$, ist nicht in Wasser und Alkohol, leicht in Anilin und Cyankaliumlösung, schwer in heifser Jodkaliumlösung löslich, aus welcher letzteren es in

weiſsen, bei 207° schmelzenden Nadeln krystallisirt. *Dimethyltoluolazammoniumjodid-Silberjodid*, $C_7H_6N_3(CH_3)_2J . 2AgJ$, erscheint aus einer heiſsen Lösung von unterschwefligsaurem Natrium in fast farblosen, bei 128 bis 130° schmelzenden Blättern. Aus Anilin und Chinolin krystallisirt das Salz in Verbindung mit 1 Mol. *Anilin* resp. *Chinolin*. Ersteres (*anilinhaltige*) *Product*, $C_7H_6N_3(CH_3)_2J . 2AgJ . C_6H_5NH_2$, bildet lange, asbestartige, bei 120 bis 121° schmelzende Nadeln und spaltet beim Kochen mit Wasser Anilin ab. Die *chinolinhaltige Verbindung*, $C_7H_6N_3(CH_3)_2J . 2AgJ . C_9H_9N$, stellt dicke, bei 154 bis 156° zusammensinternde Nadeln vor, die beim Kochen mit Wasser Chinolin abgeben. *Dimethyltoluolazammoniumchlorid*, $C_7H_6N_3(CH_3)_2Cl$, resultirt aus dem Jodide durch Behandeln mit Alkohol. Es bildet farblose, in Alkohol und Wasser leicht, in Aether fast nicht lösliche Prismen. Das *Chloroplatinat*, $[C_7H_6N_3(CH_3)_2Cl]_2 . PtCl_4$, ist in heiſsem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in langen, bräunlichrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 223 bis 224°. Das bei 133 bis 135° schmelzende *Chloraurat*, $C_7H_6N_3(CH_3)_2Cl . AuCl_3$, ist hellgelb, in Alkohol und heiſsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Das *Chlorjodadditionsproduct*, $C_7H_6N_3(CH_3)_2Cl . JCl$, entspricht dem obigen Trijodide. Es wird am besten aus dem Azammoniumjodide durch Kochen mit concentrirter Salzsäure und so viel Salpetersäure, daſs das anfangs abgeschiedene Jod sich wieder löst, Abkühlen und Verdünnen dargestellt. Es scheidet sich in feinen Nadeln ab. Die Chlorjodverbindung resultirt auch aus einer heiſsen wässerigen Lösung des Chlorides und von überschüssigem Kaliumjodat auf Zusatz von concentrirter Salzsäure. Sie krystallisirt aus heiſsem Alkohol in goldgelben, bei 149 bis 151° schmelzenden Nadeln und geht beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Jod in Lösung. In Gegenwart von etwas Salzsäure löst sich der Körper unzersetzt auf. Mit Ammoniak wird daraus Jodstickstoff erzeugt. *Dimethyltoluolazammoniumbromid*, $C_7H_6N_3(CH_3)_2Br$, wird aus dem Jodide durch Digeriren mit feuchtem Bromsilber gewonnen. Es bildet leicht in Wasser und Alkohol lösliche, farblose Krystalle. Das *Tribromid*, $C_7H_6N_3(CH_3)_2Br . Br_2$,

resultirt aus heifsem Alkohol in orangegelben, bei 144° schmelzenden Nadeln. *Dimethyltoluolazammoniumnitrat* und *-sulfat* sind schwerer als die Haloïdsalze löslich. Das *Dichromat*, $[C_7H_6N_3(CH_3)_2]_2Cr_2O_7$, krystallisirt aus heifsem Wasser in gelbrothen, bei 223 bis 224° schmelzenden Prismen. *Dimethyltoluolazammoniumhydroxyd* entsteht aus dem Chloride oder Jodide mit Hülfe von Silberoxyd. Es ist leicht in Wasser löslich, reagirt stark alkalisch und hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung im Vacuum als farblose, krystallinische Masse, die rasch Kohlensäure anzieht und Ammoniak aus seinen Salzen vertreibt. Seine wässerigen Lösungen zersetzen sich schon unterhalb 100°. — Die *Diäthyltoluolazammoniumverbindungen* entsprechen im Verhalten völlig den Methylderivaten. *Diäthyltoluolazammoniumjodid-Silberjodid*, $C_7H_6N_3(C_2H_5)_2J.2AgJ$, entsteht beim Erhitzen des *Silbersalzes* des *o-Azoïmido-p-toluols* mit Jodäthyl und etwas Alkohol. Beim Umkrystallisiren aus Anilin liefert es die *Anilinverbindung* $C_7H_6N_3(C_2H_5)_2J.2AgJ.C_6H_5NH_2$, in gelblichweifsen, bei 95 bis 97° schmelzenden Nadeln, welche sich beim Erhitzen mit Anilin auf 135° zersetzen. Aus Chinolin krystallisirt die entsprechende *Chinolinverbindung*, $C_7H_6N_3(C_2H_5)_2J.2AgJ.C_9H_9N$, in weifsen Nadeln, welche beim Kochen mit Wasser Chinolin abgeben und bei 158 bis 160° unter Zersetzung zusammensintern. — Bei der Einwirkung von Benzylchlorid (1 Thl.) und Alkohol (2 Thln.) auf *o-Azoïmido-p-toluol* oder dessen *Silbersalz* bei 140° entsteht ein Gemenge von *Dibenzyltoluolazammoniumchlorid*, $C_7H_6N_3(CH_2C_6H_5)_2Cl$, und *Benzylazoïmidotoluol*, $C_7H_6N_3{-}CH_2{-}C_6H_5$. Man verdampft das Product auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in Alkohol und verdünnt mit Wasser, worauf das Benzylazimidotoluol ausfällt, während jenes Chlorid in Lösung bleibt. Letzteres ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und erscheint aus letzterem auf Zusatz von Aether in farblosen, rhombischen, bei 192° schmelzenden Prismen. Bei höherer Temperatur zerfällt es in Benzylchlorid und Benzylazimidotoluol. Das *Chloroplatinat*, $[C_7H_6N_3(C_7H_7)_2Cl]_2.PtCl_4$, krystallisirt in röthlichgelben Blättchen oder Nadeln, ist in Alkohol und Wasser sehr schwer löslich. Das Chlorid addirt ebenfalls Chlorjod und

liefert ein *Perbromid* und ein *Perjodid.* Das *Nitrat* ist in Alkohol leicht löslich. Das *Sulfat* erscheint aus Wasser in kleinen Warzen. *Dibenzyltoluolazammoniumhydroxyd*, welches sich aus dem Chloride mit Silberoxyd darstellen läfst, reagirt in wässeriger Lösung stark alkalisch und setzt Ammoniak in Freiheit. Es resultirt durch Verdunsten der Lösung im Vacuum als dickes Oel, welches schwer krystallisirt. Beim Erwärmen zersetzt es sich sofort, wobei Benzaldehyd, Benzylalkohol und ein bei 126 bis 127° schmelzender *Körper* entstehen. — Das *Benzylazoïmidotoluol* erscheint aus heifsem Alkohol in weifsen, bei 102 bis 103° schmelzenden, nicht in Wasser löslichen Nadeln. Aus heifser, verdünnter Salzsäure krystallisirt es beim Erkalten unverändert wieder aus.

Im Anschlufs an obige Untersuchungen berichteten Dieselben [1]) über *Chlorjodadditionsproducte* der *Haloïdsalze organischer Basen. Tetramethylammoniumchloridchlorjod*, $(CH_3)_4NCl \cdot JCl$, ist ziemlich beständig und kann aus Alkohol, verdünnter Salzsäure oder Eisessig umkrystallisirt werden. Es bildet gelbe Nadeln und Blätter vom Schmelzpunkt 226 bis 230° (Zersetzung). *Tetraäthylammoniumchloridchlorjod*, $(C_2H_5)_4NCl.JCl$, krystallisirt aus Methylalkohol in gelben, bei 146 bis 148° (Zersetzung) schmelzenden Nadeln. Auch die Haloïdsalze *secundärer* und *tertiärer Basen* der *Fettreihe* verbinden sich mit *Chlorjod*, aber zu wenig stabilen Verbindungen. Alle diese Körper spalten mit Ammoniak Jodstickstoff ab.

E. Nölting und A. Abt [2]) besprachen die Constitution der *Azoïmidoverbindungen.* Für die letzteren ist die Constitutionsformel R''=[–NH–N=N–] von Kekulé [3]) und Ladenburg [4]) die richtigere, da auch monosubstituirte o-Diamine *Azoïmidoverbindungen* bilden, während dies nach der Formel R''=[–N–NH–N–] (die beiden äußeren N durch Klammerstrich verbunden) von Griefs [5]) nicht möglich sein würde. Ueberdies lassen sich die so resultirenden, substituirten Körper auch durch directe

[1]) Ann. Chem. 240, 124 [1]. — [2]) Ber. 1887, 2999. — [3]) Lehrbuch der organ. Chemie 2, 239. — [4]) JB. f. 1876, 721 (*Amidoazotoluylen*). — [5]) JB. f. 1882, 594.

Substitution aus Azimidoverbindungen darstellen. — *Aethylazoïmidotoluol*, $C_6H_3(CH_3)=[-N(C_2H_5)-N=N-]$, ergab sich durch Versetzen einer concentrirten Lösung von 1 Mol. des *salzsauren Salzes von Aethyltoluylendiamin*, $C_6H_3(-_{[1]}NH-C_2H_5, NH_{2[2]}, CH_{3[4]})$[1], unter dauernder Abkühlung auf 0° und auch etwas darunter, mit 1 Mol. Natriumnitrit als eine Ausfällung, die aus Alkohol in farblosen, bei 147° schmelzenden Nadeln krystallisirt, nicht von Wasser, dagegen von den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln aufgenommen wird. Das *Chlorhydrat* wird schon durch Wasser zersetzt. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_{11}N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, fällt aus salzsaurer Lösung in gelben Nadeln nieder. Alkalien nehmen das Aethylazimidotoluol nicht auf; dasselbe gleicht sonst in seinem ganzen Verhalten dem *Azoïmidotoluol*, $C_7H_7N_3$ [2]). Letzteres zeigt basische und auch schwach saure Eigenschaften. Es ist in kalten, concentrirten und in heifsen, verdünnten Alkalilaugen löslich und wird daraus durch Kohlensäure wieder gefällt. Die *Natriumverbindung* $C_7H_6NaN_3$ scheidet sich in weifsen Nädelchen ab, wenn man in eine Lösung des Azimidotoluols in heifsem Benzol Natrium (1 Atom) einträgt. Das Salz zersetzt sich an der Luft und in Contact mit Wasser gröfstentheils in Azimidotoluol neben Natriumhydrat. In Lösung ist das Salz nur bei Gegenwart von freiem Alkali beständig. Beim Schmelzen mit Alkali giebt das Azimidotoluol Ammoniak und Amidokresol. — Durch Erhitzen von *Azoïmidotoluol* mit Jodäthyl und Aetznatron (je 1 Mol.) auf 100° resultirt ebenfalls das obige *Aethylazoïmidotoluol*.

E. Nölting [3]) hat Untersuchungen über die Substitution in *Azokörpern* veröffentlicht. — Er hat in Gemeinschaft mit Th. Baumann einige Derivate des *Amidoazobenzols* und *Amidoazobenzoltoluols* nitrirt und sulfonirt. Bei der Nitrirung des Amidoazobenzols resultirten mehrere krystallisirte *Nitroverbindungen*, von denen aber keine mit den *Mononitroazobenzolen*, $C_6H_4(NO_2)N=NC_6H_4NH_2$ (1,4 und 1,3), identisch war. Da bei

---

[1]) JB. f. 1885, 884 (Schmelzp. 54 bis 55°). — [2]) Vgl. Ladenburg a. a. O. — [3]) Ber. 1887, 2992.

der Reduction Anilin entsteht, so scheint die Nitrogruppe in den amidirten Kern eingetreten zu sein. Glattere Resultate gab das *Dimethylamidoazobenzol (Phenylazodimethylanilin)*, $C_6H_{5[1]}N{=}N_{[1]}C_6H_4N(CH_3)_{2[4]}$. Letzteres (100 g) wurde in concentrirter Schwefelsäure (1000 g) gelöst, unter Kühlen mit Eis und Kochsalz langsam ein Gemisch von Salpetersäure (60 g von 50 Proc.) und concentrirter Schwefelsäure (120 g) eingetragen, wobei die Temperatur 30° niemals überstieg, am anderen Tage das Ganze in Wasser (20 Liter) gegossen und der Niederschlag aus Benzol krystallisirt. Es resultirte so ein *Mononitrodimethylamidoazobenzol* in schwarzen, grün schimmernden, bei 198° schmelzenden Nadeln. Der Körper ist nicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, leichter in siedendem Benzol löslich. Sein *Chlorhydrat* ist nur in stark saurer Lösung beständig, ebenso das *Chloroplatinat.* Bei der Reduction des Nitrokörpers entstand Anilin neben einer anderen Base, die wahrscheinlich ein *Dimethyltriamidobenzol* ist. Phenylendiamin bildete sich nicht. Es war daher die Nitrogruppe wahrscheinlich in den amidirten Kern des Amidoazobenzols eingetreten und so ein Nitrodimethylamidoazobenzol von der Formel $C_6H_5N{=}NC_6H_3(NO_2)N(CH_3)_2$ entstanden. Neben diesem Körper hatte sich ein zweites, in Benzol schwer lösliches *Mononitrodimethylamidoazobenzol* von der Formel $C_6H_4(NO_2)_{[4]}N_{[1]}{=}N_{[1]}C_6H_4N(CH_3)_{2[4]}$ gebildet. Dasselbe schmilzt bei 225 bis 226° und erscheint aus Benzol in rothbraunen, auch in Alkohol und Aether schwer löslichen Nadeln. Das *Chlorhydrat* krystallisirt in stahlblauen Nadeln und giebt an der Luft oder in Contact mit Wasser allmählich die Salzsäure ab. Das *Chloroplatinat*, $[C_{12}H_8N_2(NO_2)N(CH_3)_2 . HCl]_2 . PtCl_4$, fällt aus stark salzsaurer Flüssigkeit in rothbraunen Nadeln nieder, die von Wasser zersetzt werden. Bei vorsichtiger Reduction des Nitrokörpers mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung entsteht ein *Amidodimethylamidoazobenzol*, $C_6H_4(NH_2)N{=}NC_6H_4N(CH_3)_2$, welches aus Benzol in röthlichen, bei 186 bis 187° schmelzenden, nicht in Wasser, dagegen in Alkohol und Aether löslichen Nadeln erscheint. Säuren nehmen dasselbe mit dunkelrother Farbe leicht auf. Die grüne Lösung in Eisessig wird auf Zusatz von Wasser

blau, dann violett und schliefslich roth. Das *Acetylderivat* ist in Salzsäure mit bläulichrother Farbe löslich. Das *Chloroplatinat*, $C_6H_4(NH_2)N{=}NC_6H_4N(CH_3)_2 . 2HCl . PtCl_4$, bildet röthlichgelbe Nadeln. Bei der Reduction der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure entsteht p-Phenylendiamin neben Dimethyl-p-phenylendiamin. Jenes Nitroderivat ergiebt sich auch durch Einwirkung von *Diazo-p-nitroanilin* auf *Dimethylanilin*. Dieser Nitrokörper, sowie das Amidodimethylamidoazobenzol, ist schon von Meldola[1]) beschrieben worden. Letztere Base giebt mit Jodmethyl und Natronlauge das bei 266° schmelzende *Tetramethyldiamidoazobenzol* (*Tetramethylazylin*) von Lippmann und Lange[2]) sowie Fleifsner[3]). — Bei der Nitrirung des *Dimethylamidoazotoluolbenzols* (*p-Tolylazodimethylanilin*), $C_6H_4(CH_3)_{[4]}N_{[1]}{=}N_{[1]}C_6H_4N(CH_3)_{2[4]}$, ergiebt sich neben Harzen und einem in allen Flüssigkeiten unlöslichen *Körper* ein *Mononitroderivat*, $C_6H_4(CH_3)_{[4]}N_{[1]}{=}NC_6H_3(NO_2){-}N(CH_3)_2$, welches aus Benzol in hellrothen, bei 181° schmelzenden, schwer in Alkohol und Aether, leichter in Benzol löslichen Nadeln krystallisirt. Dasselbe hat nur schwach basischen Charakter, indem es aus der Lösung in concentrirter Salzsäure durch Wasser wieder abgeschieden wird. Ein *Chloroplatinat* ergab sich nicht. Bei der Reduction entstand neben p-Toluidin eine leicht zersetzliche *Base*, woraus folgt, dafs die Nitrogruppe sich im amidirten Kerne befand. Die beiden, aus den Mononitro-p-toluidinen dargestellten *Mononitro-p-tolylazodimethylaniline*, $C_6H_3(CH_{3[4]}, NO_{2[2]})N_{[1]}{=}N_{[1]}C_6H_4N_{[4]}(CH_3)_2$, und $C_6H_3(CH_3, NO_2)N{=}NC_6H_4N(CH_3)_2$, sind von jenem Körper verschieden. Das erstere bildet braunrothe, bei 159 bis 160° schmelzende Blättchen, das zweite rothe, bei 146 bis 147° schmelzende Prismen. — Durch zweistündiges Erhitzen des *Phenylazodimethylanilins* (10 g) mit concentrirter Schwefelsäure (40 g) auf dem Wasserbade und Eingiefsen in Wasser ergab sich die schon von Möhlau[4]) beschriebene *Monosulfosäure*. — Als *p-Tolylazodimethylanilin*, $C_6H_4(CH_3)_{[4]}N_{[1]}{=}N_{[1]}C_6H_4N_{[4]}(CH_3)_2$, (30 g) in concentrirter

[1]) JB. f. 1884, 822 (*p-Nitro-* und *p-Amidobenzolazodimethylanilin*). — [2]) JB. f. 1880, 531 (*Dimethylanilinazylin*). — [3]) JB. f. 1882, 508, 580; f. 1883, 753. — [4]) JB. f. 1884, 1333 (*Dimethylamidoazobenzolsulfosäure*).

Schwefelsäure (150 g) gelöst, mit rauchender Schwefelsäure (20 g) von 66 Proc. Anhydrid versetzt, eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, nun in Wasser gegossen, der Niederschlag in Wasser gelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt und aus heifsem Wasser umkrystallisirt wurde, ergab sich eine *Sulfosäure*, $C_6H_3(SO_3H)_{[2]}(CH_3)_{[4]}N_{[1]}=N_{[1]}C_6H_4N_{[4]}(CH_3)_2$, in violetten, schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser und Alkohol löslichen Prismen. Das *Ammoniumsalz* bildet orangefarbige Blättchen. Salzsäure färbt die Lösungen der Säure roth. Bei der Reduction entsteht daraus Dimethyl-p-phenylendiamin und m-Amido-p-toluolsulfosäure, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(SO_3H)_{[3]}(NH_2)_{[4]}$. — Derselbe und Th. Stricker haben das *Oxyazobenzol (Phenylazophenol)*, $C_6H_5N=NC_6H_4(OH)$, nitrirt. Letzteres (20 g) wurde in concentrirter Schwefelsäure (150 g) gelöst und unter Kühlen durch eine Kältemischung mit einem Gemisch von 50procentiger Salpetersäure (10 g) mit Schwefelsäure (20 g) versetzt, nach einiger Zeit in Wasser gegossen, der Niederschlag aus Toluol und Alkohol umkrystallisirt. Das so gewonnene *Mononitrooxyazobenzol*, $C_6H_4(NO_2)_{[4]}N_{[1]}=NC_6H_4(OH)$, bildete rothbraune, bei 211° schmelzende Nädelchen. Die Mutterlaugen vom Umkrystallisiren dieses Körpers aus Toluol enthielten ein in Alkohol unlösliches *Dinitrooxyazobenzol*, $C_{12}H_8N_4O_5$, welches aus Toluol in orangerothen, bei 200° schmelzenden Nadeln krystallisirte. Dieses entsteht als Hauptproduct bei der Nitrirung mit der doppelten Menge Salpetersäure. Bei der Reduction des Mononitroderivats entstand kein Anilin, sondern ein Basengemisch, welches die Reactionen der p-Diamine und p-Amidophenole, nicht aber diejenigen der m- und o-Diamine zeigte. Dies beweist, dafs die Nitrogruppe in dem nicht hydroxylirten Kerne und wahrscheinlich in p-Stellung zur Azogruppe sich befindet. Durch Einwirkung von *Diazobenzolchlorid* auf eine alkalische Lösung von *o-Mononitrophenol*, Ausziehen des Rohproductes mit Ligroïn, Lösen des Rückstandes in Benzol, Fällen mit Ligroïn und Umkrystallisiren aus letzterem ergab sich in orangegelben Nädelchen eine bei 126° schmelzende Verbindung, welche bei der Reduction Anilin und ein nicht näher untersuchtes Diamidophenol lieferte. Auch die in analoger Weise mit Hülfe von *Diazo-o-*

und *-m-mononitrobenzol* und *Phenol* gewonnenen Azoverbindungen erwiesen sich von obigem Mononitrooxyazobenzol als verschieden. Die erstere, $C_6H_4(NO_2)_{[2]}N_{[1]}{=}NC_6H_4(OH)$, bildet rothe, in Alkohol und Benzol leicht lösliche und bei 155 bis 157° schmelzende, die zweite, $C_6H_4(NO_2)_{[3]}N_{[1]}{=}NC_6H_4(OH)$, rothgelbe, in Alkohol leicht lösliche Nädelchen vom Schmelzpunkte 146 bis 147°. Dagegen entstand aus *Diazo-p-mononitrobenzol* und *Phenol* jenes bei 211° schmelzende *Mononitrooxyazobenzol*. Das *Dinitrooxyazobenzol* (Schmelzpunkt 200°) enthält die Nitrogruppen in einem und demselben Kerne. Es entsteht auch aus dem *Diazodinitrobenzol* [aus dem Dinitroanilin $C_6H_3(NO_2)_{2[1,2]}(NH_2)_{[4]}$] und Phenol. Seine Constitutionsformel ist $C_6H_3(NO_2)_{2[2,4]}N_{[1]}{=}NC_6H_4(OH)$.

C. Engler und C. Schestopal[1]) erhielten durch mehrtägige Einwirkung von *Aceton* (1 Mol.) auf *salzs. p-Monoamidoazobenzol* (2 Mol.) bei 150 bis 160°, neben viel Sumpfgas, ein festes Condensationsproduct. Aus letzterem wurden durch Auskochen mit Salzsäure, fractionirtes Fällen der Lösung mit Kalilauge und fractionirte Destillation der zuletzt erhaltenen Niederschläge bis zu 280° ölige Producte und bei Fortsetzung der Destillation im Vacuum eine krystallinisch erstarrende Substanz erhalten. Letztere stellte nach dem Umkrystallisiren aus Aether hellgelbe, bei 204 bis 205° schmelzende, in Alkohol, Aether und Säuren leicht lösliche Nädelchen von ausgesprochen basischen Eigenschaften vor. Das *saure Sulfat*, $C_{17}H_{15}N_3.H_2SO_4$, welches durch Lösen dieser *Base*, $C_{17}H_{15}N_3$, in Alkohol, Fällen mit verdünnter Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol in Nädelchen bis monoklinen Prismen gewonnen wird, ist schwer in absolutem Alkohol, sehr leicht in Wasser löslich. Letztere Lösung fluorescirt selbst noch bei grofser Verdünnung stark blau. Auch alle anderen Salze der Base zeigen dieses Verhalten. Das in kaltem Wasser schwer lösliche *Dichromat*, $C_{17}H_{15}N_3.H_2Cr_2O_7$, krystallisirt aus heifsem Wasser in orangegelben Nadeln. Das *Chloroplatinat*, $C_{17}H_{15}N_3.2HCl.PtCl_4$, ist schwer

---

[1]) Ber. 1887, 480.

in kaltem Wasser löslich und krystallisirt aus heifsem Wasser in flachen, goldgelben Nadeln. Die empirische Formel der Base entspricht derjenigen eines *Dimethylchinolinazobenzols.* Die Base würde sich bei dieser Auffassung nach der Gleichung $C_6H_5N{=}NC_6H_4NH_2 + 2CO(CH_3)_2 = C_{17}H_{15}N_3 + 2H_2O + CH_4$, bilden. Eine Spaltung der Base durch Reduction in Anilin und Amidodimethylchinolin gelang jedoch bisher nicht. Bei Anwendung von Zinn und Salzsäure ergab sich eine aus Aether in weifsen, bei 185° schmelzenden, leicht auch in Alkohol löslichen Nadeln krystallisirende *Base*, welche mit Säuren in Wasser lösliche, gut krystallisirende *Salze* bildete. — Durch Erhitzen von *Azobenzol* mit *Aceton* und Chlorzink resultirten grofse Mengen von *Benzidin.* In analoger Weise aus *p-Amidoazobenzol* das *Amidobenzidin* darzustellen, gelang bisher nicht.

A. Bernthsen und A. Goske[1]) berichteten über *Monomethyl-* und *Monoäthylorange* sowie deren Ueberführung in *Dimethyl-* und *Diäthylthionin.* — *Monomethylorange* (*methylamidoazobenzolmonosulfosaures Natrium*), $C_6H_4(SO_3Na)N{=}NC_6H_4NH(CH_3)$, wurde durch Behandeln von sulfanilsaurem Natrium (220 g) mit Natriumnitrit (74 g), Schwefelsäure (100 g concentrirte Säure) und Wasser (1,5 Liter), Abfiltriren der entstandenen p-Diazobenzolmonosulfosäure und allmähliches Eintragen derselben in eine Lösung von reinem Monomethylanilin (80 g) — aus der Nitrosoverbindung gewonnen —, Salzsäure (80 g concentrirte Säure) und Wasser (300 g), sowie Stehenlassen bei 30° erhalten. Es trat eine reichliche Abscheidung violettrother Nadeln ein, schon bevor die Diazoverbindung völlig eingetragen war, und bei weiterem Zusatze der letzteren erfolgte, selbst wenn stark abgekühlt und theilweise neutralisirt wurde, eine Entwickelung von Stickstoff. Man saugt die Ausscheidung ab und löst sie in Natronlauge, wodurch das gut krystallisirende *Natriumsalz*, $C_{13}H_{12}N_3SO_3Na$ (Monomethylorange), in orangerothen, sehr leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser löslichen Blättern sich ergiebt. Dasselbe hat eine röthere Farbe als das ihm sonst sehr ähnelnde

---

[1]) Ber. 1887, 924.

Dimethylorange (Helianthin). Die freie *Monomethylamidoazobenzolmonosulfosäure*, $C_6H_4(SO_3H)N_2C_6H_4NH(CH_3)$, stellt violettglänzende, in Wasser schwer lösliche Nädelchen vor. — Das dem Monomethylorange isomere *diazomethylamidobenzolmonosulfosaure Natrium*, $C_6H_4(SO_3Na)N{=}N{-}N(CH_3)(C_6H_5)$, entsteht unter gewissen Umständen neben dem Monomethylorange. Zu seiner Darstellung löst man 77 g sulfanilsaures Natrium in etwa 3 Litern Wasser, setzt die Lösungen von 24 g Natriumnitrit und 36 g Schwefelsäure in je $^3/_4$ Litern Wasser unter Kühlung durch Eis hinzu und gieſst nach einigen Stunden das Ganze in eine kalt gehaltene Auflösung von 40 g Monomethylanilin in 40 g 33 procentiger Salzsäure und 2,5 Litern Wasser ein, indem man continuirlich mit Alkali annähernd neutralisirt. Die Flüssigkeit wird mit Kochsalz ausgefällt und der Niederschlag mit concentrirter Schwefelammoniumlösung auf dem Wasserbade erwärmt. Die resultirende braune Lösung setzt beim Erkalten grauweiſse Blätter ab, welche in heiſsem Wasser sehr leicht löslich sind und daraus weiſs abgeschieden werden. Diese farblose Diazoamidoverbindung, welche das diazomethylamidobenzolsulfosaure Natrium vorstellt, wird durch Alkali aus der wässerigen Lösung abgeschieden und ist gegen siedende, verdünnte Alkalilaugen beständig. In Alkohol ist es fast unlöslich. Die Verbindung zeigt die allgemeinen Reactionen der Diazoamidokörper. Bei schwachem Erhitzen zersetzt sie sich und verkohlt unter Verpuffung. Ihre Lösung wird durch verdünnte Säuren rasch dunkelroth gefärbt und allmählich scheidet sich die freie Säure ab. Beim Erwärmen der Substanz mit concentrirter Salzsäure entweicht Stickstoff und es resultirt Methylanilin neben p-Phenolmonosulfosäure. Wird der Körper mit einer Lösung von Resorcin in Eisessig erwärmt, so entsteht eine gelbbraune Färbung durch Bildung von *Resorcindiazobenzolmonosulfosäure*, $C_6H_4(SO_3H)N{=}NC_6H_3(OH)_2$. Diese Lösung giebt, nach der Reduction mit Zink und Salzsäure, durch Uebersättigen mit Ammoniak eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft schnell blau wird. — Auch *p-Diazoamidotoluol* wird ungefärbt erhalten, wenn man es in alkoholischer Lösung mit Schwefelammonium erwärmt.

Die beim Erkalten unzersetzt wieder auskrystallisirende, aber jetzt fast farblose Substanz zeigt den ursprünglichen Schmelzpunkt von 115 bis 116° und bildet grofse, durchsichtige Prismen. Aehnlich verhält sich *Diazoamidobenzol*, nur dafs dies stets gelb gefärbt bleibt. — *Monoäthylorange* oder *äthylamidoazobenzolmonosulfosaures Natrium*, $C_6H_4(SO_3Na)N{=}NC_6H_4NH(C_2H_5)$, wird unter den für die Darstellung des Monomethylorange angegebenen Bedingungen in noch weniger glatter Ausbeute erhalten. Am besten wendet man die Diazobenzolsulfosäure in gelöster Form an und stumpft während der Reaction von Zeit zu Zeit mit Natronlauge annähernd ab. Das sich ausscheidende Natriumsalz (Monoäthylorange) wird abgeprefst, mit Wasserdampf von etwas Monoäthylanilin befreit und umkrystallisirt. Es bildet orangerothe Blätter. Die durch Salzsäure aus der warmen, einprocentigen Lösung des Salzes abgeschiedene freie Sulfosäure stellt schön blauviolett glänzende, unter Zersetzung bei etwa 244° schmelzende, kaum in Alkohol und kaltem, nur schwer in heifsem Wasser lösliche Nadeln vor. — *Monomethyl-p-phenylendiamin* (*p-Amidomethylanilin*), $C_6H_4(NH_2)NH{-}CH_3$, resultirt neben sulfanilsaurem Natrium beim Erwärmen des *Methylorange* mit Schwefelammonium. Die Base wird mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung mit der für die Bildung des neutralen Sulfats berechneten Menge Schwefelsäure (mit 4 Thln. Wasser verdünnt) geschüttelt, wobei sich das *Sulfat*, $(C_7H_{10}N_2)_2 . H_2SO_4$, als ein Brei abscheidet. Dieses Salz wird mit warmem Alkohol behandelt sowie nach dem Erkalten und Waschen aus Wasser umkrystallisirt, wobei es in schönen Nadeln resultirt. Die daraus durch Natronlauge abgeschiedene freie Base stellt ein farbloses, bei 257 bis 259,5° (uncorr.) siedendes, in einer Mischung aus Eis und Kochsalz nicht erstarrendes, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht lösliches Oel vor. Die verdünnten Lösungen der neutralen Salze werden durch Spuren von Eisenchlorid oder Brom intensiv roth gefärbt. Salzsäure entfärbt die Lösung. Wird nunmehr sofort Schwefelwasserstoff hinzugefügt, so resultirt eine schöne Blaufärbung. In der essigsauren Lösung der Base erzeugt Brom zunächst eine purpurrothe Färbung und dann

einen dunkelrothen Niederschlag. — *Monoäthyl-p-phenylendiamin (p-Amidoäthylanilin)*, $C_6H_4(NH_2)NH-C_2H_5$ [1]), entsteht durch Reduction des Monoäthylorange mit Schwefelammonium. Es ähnelt in seinen Eigenschaften sehr dem Dimethyl-p-phenylendiamin. Das *Sulfat*, $C_8H_{12}N_2 . H_2SO_4$, krystallisirt in farblosen Nadeln oder dünnen Prismen. — *Dimethylthionin*, $N=[-C_6H_3(-NH-CH_3)-S-C_6H_3(-N-CH_3)-]$, entsteht in nicht befriedigender Ausbeute bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid auf Methyl-p-phenylendiamin in saurer Lösung, analog der Bildung des Methylenblau's. Der *Farbstoff* läfst sich durch Kochsalz und Chlorzink ausfällen. Die Mutterlauge davon enthält einen *rothen Farbstoff*, das Analogon des Methylenroths, welcher sich durch Phenol der Lösung entziehen und aus der Phenollösung durch Alkohol und Aether fällen läfst. Er ist ziemlich beständig gegen Säuren, wird aber, wie das Methylenroth, schon durch wenig Alkali sofort zerstört. Das Dimethylthionin giebt ein undeutlich krystallinisches *Jodhydrat*, $C_{14}H_{13}N_3S . HJ$, welches ein dunkelblaues, beim Reiben cantharidenglänzend werdendes, schwer in kaltem Wasser mit schön violettlichblauer Farbe, nicht in verdünnter Jodwasserstoffsäure, ziemlich leicht in heifsem Wasser und heifsem Alkohol lösliches Pulver vorstellt. Es färbt Seide violettlichblau. Die wässerige Lösung des *Chlorhydrats* ist schön blau mit rothbrauner Fluorescenz. Verdünnte Säuren fällen das Salz vollständig aus. Concentrirte Salzsäure löst die durch die verdünnte Säure bewirkte Fällung mit blauer Farbe wieder auf. Die durch Alkali gefällte, krystallinische Base ist in Aether mit rothgelber Farbe, sowie in Alkohol schwer löslich. Das *Leukodimethylthionin* entspricht in seinen Eigenschaften im Allgemeinen dem Leukothionin. Das freie Dimethylthionin geht beim Kochen mit viel Wasser unter Abspaltung von Methylamin allmählich in *Methylthionolin*, $N=[-C_6H_3(-NH-CH_3)-S-C_6H_3-O-]$, über. Letzteres bildet ein schwärzliches, in heifsem Wasser oder Alkohol schwer lösliches, Seide violett färbendes Pulver. Es zeigt gleichzeitig die Reactionen der Phenole und Basen. Bei weiterem

[1]) JB. f. 1886, 783, 835.

Kochen mit 70procentiger Schwefelsäure entsteht *Thionol*[1]. — *Diäthylthionin*, $N=[-C_6H_3(NH-C_2H_5)-S-C_6H_3(-N-C_2H_5)-]$, wird analog dem Dimethylthionin dargestellt, nur arbeitet man in sehr starker Verdünnung. Auch hier war die Ausbeute sehr wenig befriedigend. Der *Farbstoff* ähnelt sehr dem vorigen. Das *Jodhydrat*, $C_{16}H_{17}N_3S.HJ$, ist isomer mit dem jodwasserstoffsauren Methylenblau.

P. V. Janovsky's[2] Abhandlung über *Nitroazokörper* und *Bromsubstitutionsproducte* des *Azobenzols* ist auch anderweitig[3] veröffentlicht worden.

E. Mentha[4] hat die von Ihm und Hermann[5], sowie von Ihm[6] allein veröffentlichten Untersuchungen über einige neue *Azoderivate des Benzols*, nämlich über *p-Monochlorazobenzol*, *p-Monochlorhydroazobenzol*, *Monochlorbenzidin* (*Monochlordiamidodiphenyl*[7]), *Monochlorazo-p-toluol*, *p-Monocyanazobenzol* und *p-Azobenzolmonocarbonsäure*, in gekürzter Darstellung anderweitig mitgetheilt.

P. Becker[8] fand, dafs *Azobenzol* mit Acetylchlorid, während drei bis vier Stunden auf 160° erhitzt, *p-Dichlorazobenzol*[9], $ClC_6H_4N=NC_6H_4Cl$, liefert; das zunächst flüssige Reactionsproduct wurde durch Krystallisation von Alkohol gereinigt. Aus der Mutterlauge läfst sich *p-Monochloracetanilid* abscheiden, dessen Schmelzpunkt bei 175,5 bis 176° gefunden wurde. Die Entstehung der beiden Verbindungen wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt: $C_{12}H_{10}N_2 + 2CH_3COCl = C_{12}H_8Cl_2N_2 + 2CH_3COH$ und $C_{12}H_8Cl_2N_2 + 2CH_3CHO = 2ClC_6H_4NH-COCH_3$. — Der Versuch, aus Dichlorazobenzol und Acetaldehyd das Chloracetanilid zu erhalten, gab indessen ein negatives Resultat.

J. V. Janovsky[10] berichtete über *Azoverbindungen*. — Wenn man *Azobenzol* (10 g) in Eisessig (50 ccm) löst, auf 50 bis 60°

---

[1] JB. f. 1885, 917. — [2] JB. f. 1886, 1023. — [3] Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 93, 623. — [4] Monit. scientif. [4] 1, 320. — [5] JB. f. 1886, 1030, 1032, 1033. — [6] Daselbst, S. 1042. — [7] Daselbst, S. 1030. — [8] Ber. 1887, 2006. — [9] JB. f. 1877, 673. — [10] Monatsh. Chem. 8, 49; Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 225.

erwärmt, Brom (9 g) einträgt, vier Stunden auf obiger Temperatur erhält und darauf erkalten läſst, so fällt ein Gemenge von *m*-, *p*- und wenig *o-Monobromazobenzol* [1]) mit etwas *o-Dibromazobenzol* nieder. Durch successive Behandlung mit 80 procentigem und absolutem Alkohol lassen sich das p- und m- vom o-Derivate trennen. Zuletzt hinterbleibt das bei 187° schmelzende *o-Dibromazobenzol*, welches früher [1]) fälschlich als *o-Monobromazobenzol* bezeichnet worden war. Das m- und das p-Monobromazobenzol [1]) lassen sich durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol von einander trennen. Das *o-Dibromazobenzol* giebt bei völliger Reduction *o-Monobromanilin* (Schmelzpunkt 29 bis 30°) [1]). Das wahre *o-Monobromazobenzol* konnte seiner sehr geringen Menge wegen nicht rein abgeschieden werden. *p-Monobromazobenzol* [1]) ist unzersetzt sublimirbar und krystallisirt in mikroskopischen, orangerothen Tafeln, welche die Combinationen $P\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, $\infty P\infty$ resp. $\infty\bar{P}\infty$, $\infty P\infty$ und $0P$ zeigen. Es löst sich schwer in kaltem, sehr leicht in heiſsem Alkohol, leicht in Petroleumäther, Aceton und Aether. Salpetersäure nitrirt es leicht, und zwar entstehen beim Operiren in Eisessiglösung gleichzeitig zwei Producte, nämlich ein in Alkohol, Aceton und Aether leicht lösliches, bei 107 bis 108° (uncorr.) schmelzendes *p-Monobrommononitroazobenzol*, $C_{12}H_8Br_{[4]}(NO_2)_{[4?]}N_{2[1]}$ (welches bei anhaltendem Kochen mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung zuerst grün, dann gelb wird und beim Erkalten ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes *Amidobromazobenzol* ausfällen läſst) sowie ein in rothen, wolligen Nadeln krystallisirendes, schwer in Alkohol, leichter in Aceton, nicht in Petroleumäther lösliches und bei 190° schmelzendes *p-Monobromdinitroazobenzol*, $Br_{[4]}C_6H_4N_{[1]}=N_{[1]}C_6H_3(NO_2)_{2[2 u. 4?]}$. Letzteres liefert ein stark gefärbtes Reductionsproduct, welches durch Säuren roth gefärbt wird und wahrscheinlich das *p-Monobromdiamidoazobenzol*, $C_6H_4(Br)_{[4]}N=NC_6H_3(NH_2)_{2[2 u. 4]}$ (*Chrysoïdinbromid*), ist. Das Reductionsproduct krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Tafeln und färbt Wolle

---

[1]) JB. f. 1886, 1027; siehe auch Derselbe und Erb, diesen JB. S. 1105 f.

ähnlich wie Chrysoïdin. Beim Sulfoniren des *p-Nitro-* und *p-Bromderivates* des *Azobenzols* entstehen *p-Mononitroazobenzol-p-monosulfosäure* resp. *p-Monobromazobenzol-p-monosulfosäure*, welche letztere auch durch Bromiren der *Azobenzol-p-monosulfosäure* gewonnen wird[1]). Behufs der Darstellung der p-Monobromazobenzol-p-monosulfosäure, $C_{12}H_8BrN_2SO_3H$, wird p-Bromazobenzol (1 Thl.) mit rauchender Schwefelsäure (5 Thln.) von 14 Proc. Anhydridgehalt behandelt und sodann mit Wasser verdünnt, worauf die Sulfosäure in orangebraunen, goldglänzenden Blättern mit 3 Mol. Wasser auskrystallisirt. Das *Kaliumsalz* bildet rhombische, wasserfreie Tafeln, das *Natriumsalz* gelbe, seideglänzende, schwer lösliche Nadeln. — Das *m-Monobromazobenzol*[2]) krystallisirt aus Petroleumäther in gelbbraunen, bei 53 bis 55° schmelzenden, leicht in Alkohol, Aether, Petroleumäther, Chloroform und Benzol löslichen Blättern. Beim Nitriren desselben in Eisessiglösung entsteht ein bei 123° schmelzendes *Mononitro-m-monobromazobenzol*, $C_{12}H_8Br_{[3]}(NO_2)N_{2[1]}$, welches sich beim Erkalten in orangerothen Nadeln ausscheidet. Eine *m-Monobromazobenzolsulfosäure*, $C_{12}H_8BrN_2SO_3H$, ergiebt sich durch Erhitzen des m-Bromazobenzols mit rauchender Schwefelsäure auf 160 bis 170° und späteres Verdünnen mit Wasser. Sie krystallisirt mit $1^1/_2$ Mol. Wasser. Das *Kaliumsalz* krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln, welche die Flächen ∞P, $P\infty$ und P zeigen, das *Natriumsalz* in grofsen, perlmutterglänzenden Tafeln. Beide Salze sind sehr schwer löslich, so dafs diese Säure zum Nachweise von *Kalium-* und *Natriumsalzen* sehr geeignet erscheint. — Das *o-Dibromazobenzol* (Schmelzpunkt 187°)[3]) ist schwer flüchtig, in Aether und Alkohol schwer, in Aceton leichter und auch in Benzol löslich. Bei der Nitrirung desselben in Eisessiglösung entsteht ein beim Erkalten in rothen, schwer löslichen Nadeln vom Schmelzpunkte 135° ausfallendes *Trinitro-o-dibromazobenzol*. — Während sich *p-Mononitroazobenzol*[4]) in essigsaurer oder alkoholischer Lösung, ebenso wie *Di-p-dinitroazobenzol*[5]),

[1]) JB. f. 1884, 829. — [2]) JB. f. 1886, 1028. — [3]) Früher als o-Monobromazobenzol aufgefafst; vgl. JB. f. 1886, 1027. — [4]) JB. f. 1885, 1060. — [5]) Daselbst, S. 1061.

nicht bromiren läfst, liefert *o-Mononitroazobenzol* [1]) beim Bromiren in Eisessiglösung ein in Alkohol schwer lösliches, bei 132° schmelzendes *Monobrom-o-mononitroazobenzol*, $C_{12}H_8Br(NO_2)_{[2]}N_{2[1]}$, von hellgelber Farbe. Zur Darstellung des *o-Mononitroazobenzols* [1]) trägt man zweckmäfsig in eine auf 90 bis 100° erhitzte Lösung von Azobenzol (10 g) in Eisessig rauchende Salpetersäure (10 g) ein, läfst sodann erkalten und fällt mit Wasser. Bei der Reduction des Körpers mit alkoholischer Natronlauge, Natriumamalgam oder alkalischer Zinnchlorürlösung entsteht eine olivengrüne Lösung, welche durch die Luft oder auch durch Kohlensäure entfärbt wird. Eine *Nitrolsäure* [2]) liefs sich nicht isoliren. Bei längerem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge fällt eine gelbe, seideglänzende *Verbindung*, $C_{24}H_{18}N_6O$, nieder, welche schwer in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig löslich ist und aus heifsem Toluol oder Xylol in orangegelben Schuppen krystallisirt. Concentrirte Schwefelsäure nimmt den Körper mit kirschrother, die rauchende Säure mit violetter Farbe auf, welche an der Luft in ein schönes Blau übergeht. Dasselbe Product resultirt durch Reduction von *o-Mononitroazobenzol* in 90 procentigem Alkohol mit 2 Mol. Natriumamalgam. Es schmilzt unter Zersetzung bei 206° und ist auch theilweise sublimirbar. Aus Anilin resultirt die Verbindung in grofsen Blättern, welche die Combinationen ∞P und $0P$ oder ∞P und $P\infty$ zeigen und sternförmig verwachsen sind. Salzsäure läfst den Körper unverändert. Seine fuchsinrothe Lösung in rauchender Salpetersäure giebt beim Erwärmen eine heftige Reaction und läfst darauf beim Erkalten ein gelbes, krystallinisches *Nitroproduct* ausfallen. Ein *Hydroazoderivat* liefs sich seither nicht erhalten. Die Verbindung $C_{24}H_{18}N_6O$ ist beständig gegen wässeriges oder alkoholisches Kali und indifferent gegen Basen und Säuren. Vielleicht ist der Körper ein *Hexaazooxybenzol*, $C_6H_5N{=}C_6H_4{-}\underline{N{-}O{-}N}{-}C_6H_4N{=}NC_6H_5$. *o-Mononitroazobenzol* (1 Thl.) löst sich in 14 procentiger rauchender Schwefelsäure (5 Thln.) bei ganz kurzem Erwärmen auf 160° mit rothgelber Farbe auf, die sodann in Braun und schliefslich in

[1]) JB. f. 1886, 1024. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 1063.

Grün übergeht. Wenn jetzt sofort mit Wasser (2 Vol.) verdünnt wird, so krystallisirt beim Erkalten *o-Mononitroazobenzolmonosulfosäure*, $C_{12}H_8(NO_2)N_2(SO_3H)$, in rothen, sehr zerfliefslichen Nadeln aus, welche in Wasser mit dunkelrother Farbe löslich sind. Ihr *Kaliumsalz* fällt als purpurrother, schwer löslicher, wolliger, das *Natriumsalz* als murexidähnlicher, krystallinischer Niederschlag aus. Letzteres Salz resultirt beim Umkrystallisiren in purpurrothen, metallisch-grün schimmernden, rhombischen Täfelchen. Um *o-Monoamidoazobenzol* [1]) zu erhalten, wird am besten das o-Nitroazobenzol in der Wärme mit Schwefelammonium reducirt, wobei vorübergehend eine in wässerigen Alkalien mit violettblauer Farbe lösliche *Nitrolsäure* entsteht. Das beim Erkalten ausfallende o-Amidoazobenzol krystallisirt aus heifsem, verdünntem Alkohol in goldgelben, bei 123° schmelzenden Nadeln. Das aus alkoholischer Lösung der Base durch Salpetersäure gefällte bordeauxrothe *Nitrat* ist schwer löslich. Das *Chlorhydrat* bildet rothe Nadeln mit blauem Reflex. Das *Acetat* und das *Chloroplatinat* sind schwer löslich. Durch Diazotiren des o-Amidoazobenzols und Combiniren mit Basen entstehen ähnliche *Farbstoffe* wie aus p-Amidoazobenzol. Die *Salze* des o-Amidoazobenzols sind im Allgemeinen schwerer löslich als diejenigen der p-Base. Durch Lösen von Azobenzol (30 g) in Eisessig (200 ccm), Erwärmen auf 40°, Zusatz von Salpetersäure (60 ccm vom spec. Gewicht 1,51) und 12 stündiges Stehenlassen resultirten rothe, perlmutterglänzende Blättchen (10 bis 14 g) vom Schmelzpunkte 122°, welche ein *Mononitroazooxybenzol* zu sein scheinen. Aus der Mutterlauge wurde o-Nitroazobenzol gewonnen. Das ververmuthliche Nitroazoxybenzol läfst sich aus Alkohol umkrystallisiren. Es wird durch alkoholisches Kali grün gefärbt und in ein Amidoproduct verwandelt. Mit Brom liefert es ein bei 126° schmelzendes *Bromderivat*, mit Salpetersäure ein in langen Nadeln krystallisirendes *Nitroproduct*.

Derselbe und L. Erb [2]) machten Mittheilungen über *Halogensubstitutionsderivate* des *Azobenzols* [3]) und *Hydroazobenzols*.

[1]) JB. f. 1886, 1024. — [2]) Ber. 1887, 357. — [3]) Siehe auch die vorstehende Abhandlung.

Der Schmelzpunkt des *o-Monobromazobenzols* ist nicht, wie Janovsky[1]) und Dieselben[2]) irrthümlich angegeben hatten, 187°, sondern 87°. Der Schmelzpunkt des *p-Monobromazobenzols*[2]) wird jetzt[3]) zu 82° angegeben. Bei der Bromirung des Azobenzols in Eisessiglösung entsteht aufser den drei Monobromderivaten auch ein *Dibromderivat*, welches dem schwer löslichen o-Monobromid beigesellt ist und nach öfterem Waschen mit absolutem Alkohol bei 185° schmilzt. — p-Bromazobenzol[3]) liefert bei der Behandlung in alkoholischer Lösung mit Schwefelammonium *p-Monobromhydroazobenzol*[1]), welches perlmutterglänzende, bei etwa 115° (uncorr.) schmelzende, an der Luft sehr beständige Blättchen bildet. Durch Nitrirung des p-Bromazobenzols entstehen zwei Producte[3]), von denen das eine in Alkohol schwer und das andere leicht löslich ist. Ersteres ist ein *p-Monobromdinitroazobenzol*, $C_{12}H_7(NO_2)_2BrN_2$. Es krystallisirt in orangerothen, wolligen Nadeln und giebt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure p-Bromanilin neben einem nicht näher untersuchten *Triamidobenzol*. Das in Alkohol leicht lösliche Product ist *p-Monobrom-p-mononitroazobenzol*, $C_{12}H_8(NO_2)BrN_2$. Bei der Reduction des Dinitroderivats mit Schwefelammonium scheidet sich in orangegelben, perlmutterglänzenden Tafeln eine *Substanz* (ein *p-Monobromdiamidoazobenzol*?) aus, welche die Lösungen stark färbt und mit Säuren purpurroth wird. Wahrscheinlich ist dieses Reductionsproduct *Monobromchrysoïdin*. Durch Auflösen des p-Bromazobenzols in rauchender Schwefelsäure mit 14 Proc. Anhydrid bei 140° und fast sofortiges Verdünnen mit Wasser resultirt die *p-Monobromazobenzol-p-monosulfosäure*[4]), deren *Kaliumsalz*[5]) in rhombischen Tafeln krystallisirt. — Das *m-Monobromazobenzol* wurde dem Gemische der drei Bromide durch wenig 80procentigen Alkohol bei 10 bis 15° entzogen. Es bildet gelbgrüne, perlmutterglänzende Blättchen, welche auch in Aether und Aceton leicht, dagegen in Petroleumäther schwerer löslich

---

[1]) JB. f. 1886, 1027. — [2]) Daselbst. — [3]) Siehe auch Janovsky, in der vorhergehenden Abhandlung S. 1102. — [4]) Dieser JB. S. 1103. — [5]) JB. f. 1884, 830.

sind. Ein daraus in essigsaurer Lösung durch Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,5 erzeugtes *Nitroderivat* stellte orangerothe, bei 123° schmelzende Nadeln vor. Rauchende Schwefelsäure führt das m-Bromazobenzol bei 160° in *m-Monobromazobenzol-p-monosulfosäure* über, welche in goldglänzenden Blättern krystallisirt und aus der Lösung durch Wasser gefällt wird. Sie ähnelt in ihren Reactionen der p-Bromazobenzol-p-sulfosäure. Das *Kaliumsalz* ist ein gelber, perlmutterglänzender, krystallinischer Niederschlag. Auch das *Natriumsalz* ist schwer löslich. Die Säure kann zum Nachweise von *Kalium-* und *Natriumsalzen* dienen. — *p-Mononitroazobenzol* [1]) und *Di-p-dinitroazobenzol* [2]) liefsen sich nicht bromiren. Dagegen gab *o-Mononitroazobenzol* [3]) in essigsaurer Lösung ein bei 132° schmelzendes *Monobrom-o-mononitroazobenzol*, $C_{12}H_8Br(NO_2)N_2$, welches blafsgelbe, schwer in Alkohol lösliche Nadeln vorstellt. — Bei der Nitrirung des *Azobenzols* in essigsaurer Lösung resultirte nicht das erwartete p-Nitroazobenzol, sondern es ergaben sich je nach den Temperaturverhältnissen zwei verschiedene Producte. Als Azobenzol (20 g) in Eisessig (100 ccm) gelöst und nun bei 100° in die Lösung Salpetersäure (25 ccm) vom spec. Gewicht 1,51 eingetragen wurde, schied sich nach dem Erkalten die gröfste Menge der Nitroproducte ab, während aus der Mutterlauge durch Wasser ein Oel (*Di-m-dinitroazobenzol*? [4]) gefällt wurde. Das Hauptproduct lieferte durch Umkrystallisiren aus einem Gemische von Aceton und Alkohol vorwiegend *o-Mononitroazobenzol* vom Schmelzpunkt 122 bis 123°, welches in orangegelben Nädelchen resultirt, auch in Aether und Ligroïn leicht löslich ist und beim Bromiren in essigsaurer Lösung ein *Monobrom-o-mononitroazobenzol* vom Schmelzpunkte 123° liefert. Alkoholische Lösungen des o-Nitroazobenzols werden durch Kochen mit Alkali grün. Bei der Reduction mit Schwefelammonium giebt der Körper leicht ein *Amidoazobenzol*, welches Säuren roth färben, und schliefslich o-Phenylendiamin. Rauchende Schwefelsäure mit 14 Proc. Anhydrid führt bei 160° das o-Nitro-

---

[1]) JB. f. 1885, 1060. — [2]) Daselbst, S. 1061. — [3]) JB. f. 1886, 1024. — [4]) JB. f. 1885, 1061.

azobenzol in eine in Nadeln krystallisirende, hygroskopische *o-Mononitroazobenzolmonosulfosäure*, $C_{12}H_9(NO_2, SO_3H)N_2$, über, welche durch wenig Wasser gefällt wird und mit Metallsalzen charakteristische Niederschläge giebt. Das *Kaliumsalz* fällt in purpurrothen, wolligen Nadeln, das *Natriumsalz* in metallisch grün schillernden Blättchen, das *Silbersalz* in rothen, rhombischen Tafeln aus. Dem o-Nitroazobenzol ist ein ihm sehr ähnelndes *Mononitroazooxybenzol*, $C_{12}H_9N_3O_3$, beigemengt, welches sich durch Alkohol und Aceton nur schwer entfernen läfst. Letzteres entsteht in vorwiegender Menge, wenn die Nitrirung bei 75° geschieht, worauf sich beim Stehenlassen jenes Derivat in zinnoberrothen Blättchen abscheidet. Aus Aceton, Aether, Chloroform oder Alkohol erscheint dasselbe in mikroskopischen, rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkte 127°. Alkoholische Kalilauge giebt damit eine grüne Lösung, die beim Schütteln mit Luft braun wird. Sowohl dieses Nitroazoxybenzol als das o-Nitroazobenzol liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam und Alkohol ein *Hexaazooxybenzol*, $C_{24}H_{18}N_6O$, welches schwer in Alkohol löslich ist und auch bei längerem Kochen jener Körper mit 25 procentiger alkoholischer Kalilauge entsteht. Das Product krystallisirt in orangegelben Blättchen. Es ist nicht unzersetzt flüchtig, kaum in kochendem Aether, Alkohol und Aceton, aber leicht in heifsem Benzol, Toluol und Xylol löslich. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist bordeauxroth, diejenige in der rauchenden, warmen Säure blauviolett gefärbt. Letztere Lösung wird an der Luft blau.

Dieselben[1]) machten ferner eine vorläufige Mittheilung über directe *Substitutionsproducte* des *p-Azotoluols*[2]), über *Hydroazobrombenzole* und *Hydroazobromtoluole*. — Durch Lösen von p-Azotoluol (10 g) in warmem Eisessig (200 ccm), allmähliches Eintragen von Salpetersäure (15 ccm) vom spec. Gewicht 1,50, Erkaltenlassen, Fällen mit Wasser und Krystallisiren aus 90 procentigem Alkohol ergaben sich zwei *Nitroderivate*. Beim Erkalten der Lösung schied sich ein bei 114° schmelzendes *Mono-*

---

[1]) Ber. 1887, 362. — [2]) Siehe Petriew, JB. f. 1873, 724 (*β-Azotoluol*).

nitro-p-azotoluol in orangegelben, monoklinen Nadeln aus. Die Mutterlauge lieferte ein nach und nach krystallinisch erstarrendes Oel, welches aus Alkohol in kleinen rothen Tafeln krystallisirt. Kalte, rauchende Salpetersäure erzeugte direct mit p-Azotoluol ebenfalls zwei *Nitroproducte*. Das eine derselben ist ein *Dinitro-p-azotoluol*, welches schwer in Alkohol und Aceton löslich ist, sowie aus Eisessig in honiggelben, bei 185 bis 187° schmelzenden Krystallen mit den Formen $-P$, $\infty \breve{P} \infty$ und $\infty \bar{P} \infty$ resultirt. — Ein bei 138,5° schmelzendes *Monobrom-p-azotoluol* resultirte durch Eintragen von Brom (1 Thl.) in eine kochende Lösung von p-Azotoluol (1 Thl.) und Erkaltenlassen in grofsen, rubinrothen Pyramiden. Aus Alkohol krystallisirt es in goldgelben, rhombischen Blättern. Dasselbe ist wahrscheinlich identisch mit dem *β-Bromazotoluol* (Schmelzpunkt 136°) von Petriew[1]). Es läfst sich leicht in ein *Monobrom-p-hydroazotoluol* vom Schmelzpunkte 119° überführen. Das essigsaure Filtrat von obigem Bromazotoluol giebt durch Fällen mit Wasser ein zweites, bei 115° schmelzendes *Bromid*. — *p-Monobromazobenzol*[2]) liefert bei der Reduction mit Schwefelammonium und Alkohol glatt *p-Monobromhydroazobenzol*, $C_6H_5NH-NH_{[1]}C_6H_4Br_{[4]}$, welches aus verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen bis farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 115° krystallisirt und sehr luftbeständig ist. Aus seiner Lösung in Alkohol scheidet sich nach Zusatz von Schwefelsäure allmählich ein *Sulfat* ab, welches mit Ammoniak ein silberglänzende Blätter bildendes *Monobrombenzidin* liefert. — *Di-o-bromazobenzol*[3]) (Schmelzpunkt 185°) ergab ein bei 82° schmelzendes, noch beständigeres *Di-o-bromhydroazobenzol*, obiges *Monobrom-p-azotoluol* ein bei 117° schmelzendes *Monobrom-p-hydroazotoluol.*

E. Ehrlich[4]) nennt, einem Vorschlage von Benedikt folgend, die von Weselsky[5]) als *Diazoresorcin* resp. *Diazoresorufin*, sowie später von Brunner und Krämer[6]) als *Azoresorcin*

---

[1]) JB. f. 1873, 725. — [2]) JB. f. 1886, 1027; Janovsky, dieser JB. S. 1102; Janovsky und Erb, daselbst, S. 1106. — [3]) Siehe Janovsky, diesen JB. S. 1102. — [4]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 515; Monatsh. Chem. 8, 425. — [5]) JB. f. 1871, 723. — [6]) JB. f. 1884, 857.

resp. *Azoresorufin* bezeichneten Verbindungen jetzt
Resorufin. — Ehrlich hat die Oxydation des
welches Er Weselsky's [1]) Formel $C_{18}H_{12}N_2O_6$ beibehä
indem Er es (10 g) in kalter, 10 procentiger Kalila
löste, mit käuflicher dreiprocentiger Wasserstoffhy
(500 ccm) versetzte und kochte, bis kein Gas n
Die Flüssigkeit, deren Farbe von Blau durch Schwar
und Braun in Braungelb übergegangen war, wurd
kalten lassen, angesäuert und der nach längerem
geschiedene, krystallinische Niederschlag, zusamn
Rückstande der zwei ersten Aetherauszüge des
Schwefelkohlenstoff ausgekocht, wobei geringe Me
115° schmelzenden *Mononitroresorcins* [2]) in Lösung
rend der Rückstand aus *Oxyresazoïn*, $C_{18}H_{12}N$
Letzteres ergab sich durch Umkrystallisiren au
bräunlichen Nadeln oder Blättchen, welche nich
setzung schmolzen. Aus der Lösung in concentri
oder Eisessig wird der Körper durch Wasser wieder
röthlichgelben Lösungen in Alkalien fluorescir
namentlich stark nach Zusatz von Alkohol. Auch
des Resazoïns in alkalischer Lösung mit Kaliur
liefert Oxyresazoïn. Wenn man letzteres (1 Th
(7 Thln.) und Ammoniak (10 Thln.) löst und mit
wärmt, so entfärbt sich die Lösung rasch, wird
Luft sehr leicht violett. Durch Eintragen der ga
verdünnte Schwefelsäure, Filtriren nach dem Erkalt
des Rückstandes mit verdünntem Ammoniak und E
Lösung in verdünnte Schwefelsäure resultirt da
product, $C_{18}H_{16}N_2O_7$, des Oxyresazoïns in lang
Nadeln, die sich aus Wasser umkrystallisiren lass
Mononitroresorcin (Schmelzpunkt 115°) entsteht
Mononitrosoresorcin (40 g) in wässeriger Lösung
Kalilauge (100 ccm von 10 Proc.) und dreiprocent
stoffhyperoxyd (300 ccm) erhitzt wird.

---

[1]) JB. f. 1871, 723. — [2]) JB. f. 1883, 1252.

F. R. Japp und F. Klingemann[1]) haben eine von L. Landsberg[2]) durch Einwirkung von Natriummethylat und Jodmethyl auf *Benzolazoaceton* erhaltene farblose, bei 64° schmelzende, schwach basische *Verbindung* studirt. Dieselbe hat die Formel $C_6H_5-N_2-CH(CH_3)COCH_3$ und reagirt mit *Phenylhydrazin*. Eine zweite Methylgruppe nimmt sie nicht auf. Mit Acetanhydrid liefert Benzolazoaceton das *Acetylderivat*, $C_6H_5-N_2-CH(COCH_3)_2$, welches ebenfalls mit *Phenylhydrazin* reagirt, aber dabei nur ein *Monohydrazid* giebt. Letzteres konnte nicht in das entsprechende *Pyrazolderivat* verwandelt werden.

W. Pospéchow[3]) hat *o-Azotoluol* sowohl durch Reduction von *o-Mononitrotoluol* als auch durch Oxydation von *o-Toluidin* dargestellt und den Schmelzpunkt beider Producte, entsprechend den Angaben von Schultz[4]), zu 55° gefunden. Das o-Azotoluol ähnelt in seinen Eigenschaften so sehr dem *Azooxytoluol* von Petriew[5]), daſs die beiden Körper als identisch anzusehen sind.

Derselbe[6]) berichtete weiter (siehe oben) über *o-Azotoluol*. Als Er nach den Angaben von Jaworsky[7]) und Werigo[8]) *o-Mononitrotoluol* (d. h. das flüssige Nitrotoluol, welches auch *p-Mononitrotoluol* enthält) mit Natriumamalgam reducirte und das Product aus Alkohol umkrystallisirte, resultirte in dicken, rothen, rhombischen Prismen *o-Azotoluol*[4]) neben langen, orangefarbigen Nadeln (Schmelzpunkt 137°) des *p-Azotoluols*[9]). Letzteres wurde in das bei 124° schmelzende *p-Hydroazotoluol* übergeführt. Bei Ausführung der Reduction mit Zink- und Alkalilösung (siehe Schultz[4]) entstand o-Azotoluol ohne gleichzeitige Bildung von *o-Azooxytoluol*. Das aus dem o-Azotoluol durch Reduction mit Natriumamalgam und Alkohol gewonnene farblose *o-Hydroazotoluol*, welches in Alkohol und Wasser schwer löslich ist, krystallisirt anscheinend rhombisch. Es schmilzt bei 161°, während Schultz (a. a. O.) 146° gefunden hatte. Wahrscheinlich war des Letzteren Präparat mit o-Azotoluol verunreinigt. Das

---

[1]) Ber. 1887, 3192. — [2]) Daselbst, Anmerkung. — [3]) Chem. Centr. 1887, 455 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1884, 848. — [5]) JB. f. 1870, 783. — [6]) Chem. Centr. 1887, 1550 (Ausz.); Ber. (Ausz.) 1887, 775. — [7]) JB. f. 1864, 527. — [8]) JB. f. 1864, 527; f. 1866, 465. — [9]) JB. f. 1873, 724 (*β-Azotoluol*), 726; f. 1884, 850.

o-Hydroazotoluol verwandelt sich bei wiederholtem Umkrystallisiren vollständig in o-Azotoluol. Beim Schmelzen wird es gelb und zerfällt in o-Azotoluol und o-Toluidin. Concentrirte Salzsäure verwandelt es in *o-Tolidin*, wie schon Schultz (a. a. O.) erkannt hatte. Bei der Behandlung des o-Hydroazotoluols in alkalischer Lösung mit salpetriger Säure entstand, entgegen Petriew's [1]) Angaben, nicht *o-(α)Azooxytoluol,* sondern o-Azotoluol, ebenso bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Flüssigkeit; auch beim Erhitzen von *o-Mononitrotoluol* in alkoholischer Lösung mit Aetznatron entsteht o-Azotoluol. Von letzterem lösen sich bei 14,5° in 100 Thln. Alkohol 6,027 Thle. und bei 16,5° in 100 Thln. Aether 147,66 Thle. Dasselbe wird auch von Benzil, Benzol und Chloroform aufgenommen. Aus der Lösung in Schwefelsäure wird es durch Wasser wieder abgeschieden. Das *o-Azooxytoluol* scheint bei gewöhnlicher Temperatur flüssig zu sein (? Vgl. JB. f. 1885, 1076).

A. L. Guitermann [2]) fand, dafs der von G. Schultz [3]) durch Einwirkung von Zinnchlorür auf *o-Azotoluol* neben o-Tolidin erhaltene, mit Wasserdämpfen flüchtige, aus Alkohol in gelblichen Nadeln krystallisirende und bei 59° schmelzende Körper, den Dieser für einen dem Carbazol analogen Körper angesehen hatte, mit dem *o-Azooxytoluol*, $(C_7H_7N)_2O$, von Klinger und Pitschke [4]) identisch ist. Beide Producte lieferten bei weiterer Reduction o-Azotoluol (Schmelzpunkt 55°) [5]) und o-Hydroazotoluol. Durch Reduction in saurer Flüssigkeit resultirt sofort *o-Tolidin*, welches letztere nicht bei 112°, wie Schultz [5]) irrthümlich angegeben hatte, sondern bei 129° schmilzt. Das o-Azooxytoluol ist gegen Reductionsmittel ziemlich beständig.

W. Pospéchow [6]) hat über *Azopseudocumol*, $[C_6H_2(CH_3)_{3[1,3,4]}N_{[6]}=]_2$, berichtet, welches Er aus dem *Mononitropseudocumol*, $C_6H_2(CH_3)_{3[1,3,4]}(NO_2)_{[6]}$, von Schaper [7]) durch Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung und Eingiefsen in Wasser erhielt. Das Product schmolz nach wiederholtem Um-

---

[1]) JB. f. 1873, 725. — [2]) Ber. 1887, 2016. — [3]) JB. f. 1884, 849. — [4]) JB. f. 1885, 1076. — [5]) JB. f. 1884, 848. — [6]) Chem. Centr. 1887, 858 (Ausz.); Ber. (Ausz.) 1887, 217. — [7]) JB. f. 1867, 699 (*Nitrocumol*).

krystallisiren aus Aether und dann aus Eisessig bei 173 bis 174°. *Es* liefs sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. In *100* Thln. Alkohol vom spec. Gewicht 0,796 lösten sich 0,3825 Thle. bei 14,5°, in 100 Thln. Aether 2,474 Thle. und in 100 Thln. Benzol 3,745 Thle. Aus seiner blutrothen Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird der Körper durch Wasser gefällt. Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr heftig ein,, ohne krystallisirbare Verbindungen zu erzeugen. Bei der Reduction jenes Nitropseudocumols mit Zink und alkoholischer Lauge entsteht neben Pseudocumidin das bei 124 bis 125° schmelzende *Hydroazopseudocumol*, welches sich an der Luft rasch zu Azopseudocumol oxydirt. Die Oxydation des *Pseudocumidins* zu Azopseudocumol gelingt mit Hülfe von Ferricyankalium in alkalischer Flüssigkeit.

G. Schumow[1]) hat *Cymol* (Siedepunkt 175°)[2]) durch Lösen in 3 Thln. Eisessig, Kühlen mit Eis und Salz und vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,52 in *Mononitrocymol* übergeführt. Letzteres wurde mit Wasser gefällt und in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Aetznatron oder Zinkstaub und Aetzkali oder am besten mit Natriumamalgam reducirt. Das resultirende *Azocymol* erschien aus Benzin in rubinrothen, bei 86° schmelzenden, leicht in Benzol, Chloroform und Aether, schwerer in kaltem Alkohol löslichen Tafeln. Die Krystalle erwiesen sich als rhombisch. a : b : c war = 0,378284 : 1 : 1,567289. Das Azocymol war auch in Schwefel- und Essigsäure unverändert löslich. Bei der weiteren Behandlung mit Natriumamalgam oder Zinkstaub und Aetzkali in alkoholischer Lösung giebt es eine *Hydroverbindung*, welche sich sehr schnell wieder oxydirt.

R. Nietzki und J. Göttig[3]) haben *βα-Azonaphtalin*, $C_{10}H_7N_{[\beta]}=N_{[\alpha]}C_{10}H_7$, aus dem *βα-Monoamidoazonaphtalin*, $C_{10}H_7N_{[\beta]}=N_{[\alpha]}C_{10}H_6NH_{2[\alpha]}$, dargestellt. Um letzteres zu erhalten, bereitet man durch Versetzen von β-Naphtylamin (1 Mol.) mit Salzsäure (50 Mol.) und 30 Thln. Wasser, sowie Zusatz von Natriumnitrit

---

1) Ber. (Ausz.) 1887, 218. — 2) Fittica, JB. f. 1873, 361. — 3) Ber. 1887, 612.

(1 Mol.) eine Lösung von *β*-Diazonaphtalin und fügt eine Lösung von salzsaurem *α*-Naphtylamin (1 Mol.) hinzu. Beim Stehen scheidet sich *salzsaures βα-Amidoazonaphtalin* als braunviolette Masse aus, welche beim Waschen mit Ammoniak die freie Base liefert. Diese krystallisirt aus Alkohol in gelbbraunen, bei 152° schmelzenden Nadeln ohne grünen Reflex. Die neue Base ist viel leichter löslich als das *αα*-Amidoazonaphtalin [1]). Das Gleiche gilt von den Salzen der beiden Basen. Die Salze der *βα*-Base sind viel röther gefärbt als diejenigen der *αα*-Verbindung. Concentrirte Schwefelsäure löst *βα*-Amidoazonaphtalin mit violetter Farbe. — Zur Darstellung des *βα*-Azonaphtalins wird der Amidoazokörper (1 Thl.) in etwa 50 Thln. Alkohol gelöst, concentrirte Schwefelsäure (3 Thle.) und in der Wärme so viel einer concentrirten Natriumnitritlösung hinzugefügt, bis die violette Farbe der Flüssigkeit eben in eine gelbbraune übergegangen ist, sodann gekocht, mit Wasser gefällt, der Niederschlag in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht und das Product wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. Das resultirende *βα-Azonaphtalin* bildet dunkelbraune, stahlblau schimmernde Blättchen vom Schmelzpunkt 136°. Es ist viel leichter in Alkohol, Eisessig u. s. w. löslich als das *αα*-Azonaphtalin [1]). Während die blaue Lösung des letzteren in concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen auf 150° violett mit ziegelrother Fluorescenz wird, ist die Lösung des *βα*-Azonaphtalins violett gefärbt und wird beim Erhitzen nicht fluorescirend.

A. Goske [2]) erhielt *Carbazol*, $C_{12}H_9N$, durch längeres Kochen von *Thiodiphenylamin* mit frisch reducirtem Kupfer in grofsem Ueberschusse, wobei ein schwacher Strom von Leuchtgas durch die Masse geleitet wurde.

E. v. Bandrowski [3]) hat bewiesen, dafs das Product der Oxydation von *Diphenylamin* in alkalischer Lösung [4]), dessen Schmelzpunkt jetzt zu 170° bestimmt wurde, ein *Diphenyl-p-azophenylen*, $C_6H_4=[-N(C_6H_5)-N(C_6H_5)-]$, ist, indem Er das bei

---

[1]) JB. f. 1885, 1072. — [2]) Ber. 1887, 232. — [3]) Monatsh. Chem. 8, 475. — [4]) Vgl. JB. f. 1886, 878.

der Reduction des letzteren entstehende Product[1]) als identisch mit dem *Diphenyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$, erkannte, welches Er zum Vergleiche nach Calm's[2]) Angabe durch 18stündiges Erhitzen von Hydrochinon (5 g) mit Anilin (17 g), Chlorcalcium (20 g) und Chlorzink (5 g) auf 200 bis 210° darstellte. Das Rohproduct wurde mit verdünnter Salzsäure und später mit Natronlauge erwärmt, der Rückstand nach dem Trocknen mit Benzol gekocht, die Abscheidung aus dem erkalteten Filtrate mit Alkohol gewaschen und dann weiter durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn, sowie Destilliren und Umkrystallisiren aus Ligroïn gereinigt. Die Base bildete silberglänzende Blätter, welche leicht in warmem Benzol, Toluol, Eisessig, Aether und Chloroform, schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroïn und fast nicht in verdünnten Säuren löslich waren. Sie gab alle von Calm angegebenen Reactionen. Dagegen schmolz sie nicht, wie Letzterer ausgesagt hatte, bei 152°, sondern schon bei 132 bis 135°. Ferner trat bei der Destillation eine partielle Zersetzung ein. Die Base färbte sich in neutraler, namentlich aber in alkalischer Lösung an der Luft gelb und zuletzt roth. Die gepulverte Base wurde an der Luft ebenfalls gelb. Ihre alkoholische Lösung färbten Salz-, Schwefel-, Essigsäure u. s. w. sofort oder nach einiger Zeit stark blaugrün. Auch bei der Reduction des Diphenyl-p-azophenylens durch Kochen mit Zink und Ammoniak in alkoholischer Lösung resultirte jetzt[3]) ein Product vom Schmelzpunkt 132 bis 135°, welches mit dem obigen Diphenyl-p-phenylendiamin auch in den übrigen Eigenschaften völlig übereinstimmte. Das *Diphenyl-p-phenylendiamin* läfst sich durch Oxydation in siedender alkoholischer und alkalischer Lösung mit Hülfe eines Sauerstoffstromes oder durch zeitweisen Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd glatt in das *Diphenyl-p-azophenylen* überführen. Letzteres entsteht auch beim Kochen einer alkoholischen Lösung von *Dinitrosodiphenyl-p-phenylendiamin*[4]), gemäfs der Gleichung: $C_6H_4=[-N(C_6H_5)NO]_2 = 2NO + C_6H_4=[-N(C_6H_5)-N(C_6H_5)-]$. Beim

[1]) Vgl. JB. f. 1886, 878. — [2]) JB. f. 1883, 921. — [3]) Vgl. Derselbe, JB. f. 1886, 879. — [4]) JB. f. 1883, 921.

Einleiten von salpetriger Säure in eine kalte alkoholische Lösung von Diphenyl-p-azophenylen entsteht wieder Dinitrosodiphenyl-p-phenylendiamin, welches bei 120° unter Bräunung zu schmelzen beginnt. Das violettschwarze Filtrat von letzterem gab, nach dem Einengen, mit Wasser eine dunkelbraune, amorphe Fällung. — Als in eine Lösung von *Diphenyl-p-azophenylen* (1 Mol.) in Chloroform eine gleich beschaffene Lösung von Brom (6 Mol.) langsam eingetragen und die Abscheidung aus Benzol umkrystallisirt wurde, ergab sich in weifsen Nadeln ein *Bromderivat*, $C_{18}H_8Br_6N_2$ oder $C_{18}H_{10}Br_6N_2$ (*Hexabromdiphenyl-p-azophenylen* oder *Hexabromdiphenyl-p-phenylendiamin*), welches auch bei der Einwirkung von Brom auf *Diphenyl-p-phenylendiamin* entsteht. Dasselbe ist sehr schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, am leichtesten noch in kochendem Benzol löslich und schmilzt bei 243°. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Färbung, von concentrirter Salpetersäure mit schmutziggrüner Farbe aufgenommen. Wasser fällt aus der letzteren Lösung eine rothe Verbindung, welche aus ihrer Auflösung in Nitrobenzol durch Alkohol in ponceaurothen, bei hoher Temperatur schmelzenden Krystallen abgeschieden wird und ein Gemenge von *Hexabromdinitrodiphenyl-p-azophenylen*, $C_{18}H_6Br_6(NO_2)_2N_2$ [1]), mit *Hexabromdinitrodiphenyl-p-phenylendiamin*, $C_{18}H_8Br_6(NO_2)_2N_2$, zu sein scheint.

Nach Th. Zincke und A. Th. Lawson [2]) verhält sich das *Benzolazo-β-naphtylphenylamin* [3]) insofern abweichend von den Azoderivaten des β-Naphtylamins [4]), als letztere bei der Spaltung durch Säuren β-Naphtylamin, freien Stickstoff und Phenole liefern [4]), während jenes bei gleicher Behandlung weder freien Stickstoff noch auch Phenyl-β-naphtylamin giebt. Um das Benzol-azo-β-naphtylphenylamin darzustellen, wurde Anilin (20 g) in bekannter Weise in Diazobenzolchlorid übergeführt, die Flüssigkeit mit 1 Vol. Alkohol verdünnt und allmählich mit einer noch

---

[1]) Im Original steht, offenbar in Folge eines Versehens, die Formel $C_{18}H_8Br_2(NO_2)_2N_2$. — [2]) Ber. 1887, 1167. — [3]) Henriques, JB. f. 1884, 841. — [4]) Lawson, JB. f. 1885, 1038, 1041; Sachs, daselbst, S. 1043; Zincke, daselbst, S. 1046.

warmen Lösung von Phenyl-β-naphtylamin (47 g) in Alkohol (900 bis 1000 ccm) vorsetzt, wobei sich jenes Azoderivat sofort krystallinisch ausschied. Es bildete nach dem Umkrystallisiren aus heifser Essigsäure intensiv rothe Nädelchen mit dunklem Metallglanz sowie vom Schmelzpunkt 141 bis 142°, während Henriques[1]) 128 bis 129° angegeben hatte. Auch die nach des Letzteren Methode gewonnene und aus Alkohol sowie Eisessig umkrystallisirte Verbindung schmolz bei 142°. Durch Kochen der Substanz mit Salzsäure oder besser durch Erhitzen damit in geschlossenem Rohre, am einfachsten aber durch Kochen mit Eisessig (5 bis 6 Thln.) und concentrirter Salzsäure (1 bis 1,5 Thln.), bis Alles in Lösung gegangen ist, entsteht glatt *Naphtophenazin*, $C_{10}H_6=N_2=C_6H_4$ [2]), welches auf Zusatz von Wasser ausfällt, während das gleichzeitig entstandene Anilin in Lösung bleibt. Diese glatt verlaufende Spaltung erachten Dieselben als eine wichtige Stütze für die Ansicht[3]), dafs die *Azoderivate des β-Naphtylamins Hydrazoïmidoverbindungen* sind, resp. vorzugsweise als solche reagiren. Dem *Benzolazo-β-naphtylphenylamin* geben Sie die Formel $C_{10}H_6=[-N(C_6H_5)-N(NHC_6H_5)-]$. Die Einwirkung von Brom in essigsaurer Lösung verläuft bei diesem Körper genau analog wie bei den Azoderivaten des β-Naphtylamins, indem Stickstoff frei wird und sich ein Tetrabromnaphtylphenylamin bildet. Zur Ausführung der Reaction löst man das Azoderivat in 15 bis 20 Thln. warmen Eisessigs, setzt vorsichtig Brom hinzu, bis die Flüssigkeit hellbräunlich geworden ist und keinen Stickstoff mehr entwickelt, worauf beim Erkalten das *Tetrabrom-β-naphtylphenylamin* [4]) vom Schmelzpunkt 202 bis 203° auskrystallisirt. Bei der Reduction der Azoverbindung mit Zinnchlorür in essigsaurer, mit Alkohol versetzter Lösung entstand neben Anilin ein *phenylirtes o-Naphtylendiamin* (*Amido-β-naphtylphenylamin*), $C_{10}H_6(NH_2)NHC_6H_5$, dessen *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{14}N_2 . HCl$, durch Wasser und Salzsäure in farblosen Nadeln gefällt wird, sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol und

---

[1]) Henriques, JB. f. 1884, 841. — [2]) Witt, dieser JB. S. 1126. — [3]) JB. f. 1885, 1046; f. 1886, 1049, 1052. — [4]) JB. f. 1880, 559 (Schmelzp. 198°).

namentlich in Eisessig löslich ist. Auch das *Sulfat* krystallisirt in Nadeln und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse. Platinchlorid, Eisenchlorid und Chromsäure bewirken in der essigsauren Lösung der Salze braunrothe, flockige Niederschläge. Die freie Base krystallisirt aus Alkohol in breiten Nadeln und Blättchen vom Schmelzpunkt 138 bis 140°, die leicht violett werden. Wenn das Chlorhydrat desselben mit Essigsäure übergossen, viel Natriumnitrit hinzugefügt, die Mischung unter Umrühren längere Zeit stehen gelassen, sodann mit Wasser versetzt, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig unter Zusatz von etwas Zinnchlorür umkrystallisirt wird, so resultirt ein noch zu identificirender, sauerstoffhaltiger Körper, $C_{18}H_{13}N_3O_2$, in farblosen, in Alkohol schwer löslichen Nädelchen, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 172 bis 173° schmelzen. Die Substanz ist wahrscheinlich ein *Acetylderivat*. Sie verhält sich nicht wie eine Nitroso- oder Nitroverbindung. — Bei der leicht und glatt verlaufenden Oxydation des *Benzolazo-β-phenylnaphtylamins* mit Chromsäure resultirt das Dichromat einer starken *Base*, $C_{22}H_{16}N_3(OH)$, die wahrscheinlich eine *Ammoniumbase* ist. Sie selbst wurde seither nur in wässeriger oder alkoholischer Lösung durch Zersetzung des Chlorids mit Silberoxyd erhalten. Ihre Lösung fluorescirt grünlich, schmeckt bitter, reagirt stark alkalisch, fällt Metalloxyde und verdrängt Ammoniak aus den Salzen. Beim Erwärmen der Lösung der Base oder beim Verdunstenlassen im Vacuum scheidet sich ein rother, indifferenter Körper aus, ebenso beim Versetzen der heifsen, concentrirten Lösung des Chlorids mit sehr viel concentrirter Kalilauge, während bei Anwendung eines nur geringen Ueberschusses an letzterer beim Erkalten das Chlorid unverändert wieder auskrystallisirt. Dieser Base kommt wahrscheinlich die Formel $C_{10}H_6 =[-N-,-N-]=N(OH)(C_6H_5)_2$ (die beiden N durch eine Klammer verbunden) zu, wonach eine *Azammoniumbase* [1]), und zwar *Diphenylnaphtalinazammoniumhydroxyd* vorliegen würde. Zur Darstellung von Salzen der Base wird das Benzolazo-β-

[1]) Vgl. Dieselben, diesen JB. S. 1088.

naphtylphenylamin in etwa 10 Thln. Eisessig gelöst, fast zum Sieden erhitzt, langsam eine heifse concentrirte Lösung von Kaliumdichromat bis zur braunrothen Färbung hinzugefügt, nach Aufhören der Reaction noch einige Minuten gekocht und mit 1 Vol. heifsem Wasser verdünnt, worauf beim Erkalten das *Dichromat*, $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$, in gelben, sehr schwer in Wasser, leichter in heifser Essigsäure löslichen Nadeln auskrystallisirt. Zur Ueberführung des Dichromats in das Chlorid übergiefst man ersteres mit Alkohol, setzt eine hinreichende Menge Salzsäure hinzu, erhitzt, bis alle Chromsäure reducirt ist, und läfst erkalten oder fügt Wasser hinzu, worauf das *Chlorid*, $C_{22}H_{16}N_3Cl$, in anscheinend monoklinen, leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslichen Prismen auskrystallisirt. Alle *Salze* (*Sulfat*, *Nitrat* u. s. w.) der Base fluoresciren in wässeriger oder alkoholischer Lösung grünlich und schmecken stark bitter. Mit einer Lösung von jodsaurem Kalium und concentrirter Salzsäure liefert das Chlorid ein *Chlorjodadditionsproduct*, welches in krystallinischen Flocken ausfällt und in Alkohol löslich ist. Das *Chloroplatinat*, $(C_{22}H_{16}N_3Cl)_2 . PtCl_4$, fällt aus alkoholischer Flüssigkeit schwach röthlich und krystallinisch nieder. Das *Sulfat*, $C_{22}H_{16}N_3H . SO_4$, ist viel schwerer als das Chlorid in Wasser und leicht in heifsem Alkohol löslich. Das *Nitrat*, $C_{22}H_{16}N_3 . NO_3$, ist gleichfalls schwer in Wasser und leicht in heifsem Alkohol löslich. Das *Pikrat* bildet gelbe, bei 243° schmelzende, in Wasser sehr schwer lösliche Nädelchen.

C. Tanret[1]) berichtete über *stickstoffhaltige Derivate* des *Terebenthens*. Bekanntlich giebt ein Gemisch von Salpetersäure, Alkohol und *Terpentinöl* nach einiger Zeit Terpen und flüssige Terebenthenhydrate. Die Mutterlauge von diesen Producten liefert beim Erhitzen salpetrige Säure und bei der Reduction Ammoniak, aus welchen Thatsachen früher auf das Vorhandensein von Nitroderivaten geschlossen worden ist. — Wenn jene Mutterlaugen nach dem Neutralisiren mit Wasserdampf destillirt und die zuletzt übergehenden Fractionen, deren specifisches Rotations-

[1]) Compt. rend. **104**, 791.

vermögen $[\alpha]_D$ nur noch — 11° beträgt, mit Wasser gewaschen werden, so resultirt ein flüssiger *Salpetrigsäureäther* der *Terebenthenhydrate* oder, genauer gesagt, ein der Classe des Nitroäthans angehörender, aber weniger beständiger Körper. Ein ähnliches Product ergiebt sich, wenn man Stickstoffdioxyd von den *flüssigen Terebenthenhydraten* absorbiren läfst. Jener Aether nimmt schon wenig über 100° saure Reaction an und zersetzt sich sehr lebhaft bei 155°, wobei Stickstoff, Stickstoffdioxyd und Wasser entstehen. Wird nunmehr mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, der Auszug mit Schwefelsäure angesäuert, mit Chloroform ausgezogen, dieser Auszug verdunstet, der Rückstand mit kochendem Wasser behandelt und dann aus Alkohol umkrystallisirt, so resultiren zwei isomere Körper. Das Gemisch derselben giebt durch Ausziehen mit Aether und Krystallisiren des Rückstandes aus Alkohol eine *Verbindung*, $C_{20}H_{17}NO_4$, in platten, langen, undurchsichtigen Prismen mit rhombischer Base. Das andere, leichter lösliche Isomere bildet grofse, durchsichtige Prismen mit rechteckiger Basis. Beide Körper krystallisiren wasserfrei. Den ersteren bezeichnet Derselbe mit α, den zweiten mit β. Die α-Verbindung schmilzt bei 210° und siedet unter partieller Zersetzung bei 283°, während die β-Verbindung, welche aus zwei Isomeren besteht, bei 100 bis 114° schmilzt und bei 274° siedet. Die erstere löst sich in 20 Thln. Wasser von 100° und in 68 Thln. von 13°, in 6 Thln. Alkohol von 90 Proc. und in 30 Thln. Aether. Das specifische Rotationsvermögen $[\alpha]_D$ wurde zu + 69° bestimmt. Die β-Verbindung ist viel leichter löslich (in 2,5 Thln. Alkohol, 17 Thln. siedendem Wasser, 42 Thln. Wasser von 13° und 13,7 Thln. Aether). Ihr specifisches Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = + 18{,}4^0$. Die beiden Körper röthen Lackmus nicht, haben aber ausgeprägt sauren Charakter. Sie werden von kalter, concentrirter Schwefelsäure oder heifsen, concentrirten Alkalilaugen nicht angegriffen. Mit Eisenchlorid geben beide Substanzen eine schöne violette Färbung. Zur Darstellung der hierbei entstehenden *Salze* wird ein Ueberschufs von Eisenchlorid angewandt, sodann mit Kochsalz gesättigt und mit Chloroform ausgezogen, welches beim Verdunsten jene Salze,

$(C_{20}H_{34}N_2O_4)_3 . Fe_2O_3$, als amorphe Masse hinterläfst, welche von Wasser mit braunrother, durch eine Spur Mineralsäure in Violett überführbarer Farbe gelöst wird. Das *Calciumsalz*, $(C_{20}H_{16}NCaO_4)_2 . 3H_2O_2$, der α-Verbindung resultirt, wenn man die gesättigte, wässerige Lösung der letzteren mit überschüssiger Calciumsaccharatlösung versetzt, worauf bei mehrtägigem Stehen sich das Salz in feinen, in Wasser löslichen Krystallen ausscheidet.

Derselbe [1]) berichtete über die Einwirkung des Wasserstoffs auf die *stickstoffhaltigen Derivate* des *Terebenthens*. Die beiden von Ihm [2]) früher besprochenen Substanzen, $C_{10}H_{17}NO_2$, welche Er jetzt als *Hydroazocamphene* bezeichnet, verlieren bei gelindem Erhitzen mit Eisenfeilspänen und verdünnter Schwefelsäure die Hälfte ihres Sauerstoffgehaltes und liefern drei verschiedene Basen. Man setzt das Erhitzen fort, bis Eisenchlorid keine violette Färbung mehr erzeugt, zieht nach dem Erkalten mit Chloroform aus, destillirt diesen Auszug ab und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. Die drei so erhaltenen Producte zeigen gleiche Zusammensetzung und gleiche Reactionen, sind aber durch ihre physikalischen Eigenschaften unter einander verschieden. Sie werden einstweilen als α-, β- und β_1-*Dihydrocamphine*, $C_{20}H_{34}N_2O_2$, bezeichnet. Die Körper sind flüchtig, und zwar schon einige Grade unterhalb ihrer Schmelzpunkte. Sie zeigen schwachen Camphergeruch und lösen sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Die α-Verbindung bildet spiefsige, bei 190° schmelzende und bei etwa 300° unter allmählicher Zersetzung siedende Krystalle. Sie löst sich in 13 Thln. Wasser von 13° und leicht in kochendem Wasser. Das specifische Rotationsvermögen ist $[\alpha]_D = +50°$. Die isomeren Dihydrocamphine β und β_1 gehen durch Reduction aus dem früher [2]) mit β bezeichneten Hydroazocamphen vom Schmelzpunkte 100 bis 114° hervor. Sie lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser von einander trennen. Der β-Körper krystallisirt in rhomboïdalen Tafeln, schmilzt bei 67°,

---

[1]) Compt. rend. **104**, 917. — [2]) Siehe die vorstehende Abhandlung.

siedet bei etwa 290° und löst sich in 10 Thln. Wasser von 13°, schwerer in heifsem Wasser, weshalb sich die kalt gesättigte Lösung bei 45° trübt. Die specifische Rotation ist $[\alpha]_D = +27°$. Das β_1-Derivat krystallisirt in feinen, bei 128° schmelzenden, in 40 Thln. Wasser von 13° und 30 Thln. von 100° löslichen Nadeln. $[\alpha]_D$ ergab sich zu $+8°$. Diese drei isomeren Dihydrocamphine vereinigen sich mit Säuren zu krystallisirenden *Salzen*, die aber zum Theil ziemlich unbeständig sind. Die Basen zeigen die allgemeinen Reactionen der Alkaloïde. Vorwiegend wurden die Salze des α-Dihydrocamphins untersucht. Das *Sulfat*, $C_{20}H_{34}N_2O_2 . H_2SO_4$, ergiebt sich nur aus sehr stark saurer Lösung und wird durch Wasser völlig zersetzt. Das *Chlorhydrat*, $C_{20}H_{34}N_2O_2 . 2HCl$, wird durch Verdampfen einer Lösung der Base in rauchender Salzsäure erhalten. Es wird durch Wasser schwerer als das Sulfat zersetzt, giebt aber an der Luft allmählich Säure ab. Das *Nitrat*, $C_{20}H_{34}N_2O_2 . 2HNO_3$, läfst sich aus Wasser unzersetzt umkrystallisiren und ist an der Luft beständiger als das Chlorhydrat. Diese drei Salze sind in Chloroform löslich. In Gegenwart von Wasser geben sie aber die freie Base an das Chloroform ab. Das *Chloroplatinat*, $(C_{20}H_{34}N_2O_2)_6 . 6HCl . PtCl_4$, wird durch Vermischen gesättigter Lösungen des salzsauren Salzes und von Chlorplatin, das *Quecksilberchlorid-doppelsalz*, $C_{20}H_{34}N_2O_2 . HgCl_2$, durch Eingiefsen einer Lösung von Quecksilberchlorid in eine solche des α-Dihydrocamphins gewonnen. Eine Lösung dieses Doppelsalzes liefert mit sehr viel Natronlauge einen krystallinischen Niederschlag, der die Zusammensetzung $C_{20}H_{34}N_2O_2 . HgO$ zeigt. Diese quecksilberhaltige Base krystallisirt in feinen, weifsen, bei 13° in 70 Thln. und bei 100° in 30 Thln. Wasser löslichen Nadeln, die nicht flüchtig sind, sich bei ca. 225° zu färben beginnen und bei etwa 260° schmelzen. Die specifische Rotation $[\alpha]_D$ wurde zu $+47°$ gefunden. Diese Base zeigt alkalische Reaction und liefert mit einigen Säuren krystallisirende *Salze*, während andere Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, selbst in starker Verdünnung, dieselbe sofort zersetzen. Durch Sättigen der Base mit Salzsäure resultirt das obige Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_{20}H_{34}N_2O_2 . HgCl_2$, des

Dihydrocamphins, welches letztere Doppelsalz demnach als das Chlorhydrat jener quecksilberhaltigen Base (*Hydrargyrin*) aufzufassen ist.

P. Tournayre[1]) hat die bisher veröffentlichten Untersuchungen über die *Pyrazine*, *Chinoxaline* und *Phenazine* zusammengestellt, deren einfachste Vertreter beziehungsweise durch Ersatz der in p-Stellung zum Stickstoff befindlichen Gruppe CH durch N aus Pyridin, Chinolin und Acridin hervorgehen. — Zu den Pyrazinen stehen in Beziehung die *Ketine*, das *Isoïndol* und das *Benzoïnimid*. Das *Ketin* von Treadwell und Steiger[2]), d. i. das eigentliche Ketin, ist nach Oeconomides[3]) *Dimethylpyrazin*, $N{=}[-CH{=}C(CH_3)-, -C(CH_3){=}CH-]{=}N$. Das *Diäthylketin* von Treadwell[4]) ist *Dimethyldiäthylpyrazin*,

$$N{=}[-C(C_2H_5){=}C(CH_3)-, -C(CH_3){=}C(C_2H_5)-]{=}N.$$

Dimethylketin[5]) ist *Tetramethylpyrazin*,

$$N{=}[-C(CH_3){=}C(CH_3)-, -C(CH_3){=}C(CH_3)-]{=}N.$$

Dasselbe wurde von Wolf[6]) auch aus Lävulinsäure erhalten, ebenso wie das Tetramethyldiphenyldihydropyrazin (Schmelzpunkt 281°). *Dipropylketin*[7]) ist *Dimethyldipropylpyrazin*,

$$N{=}[-C(C_3H_7){=}C(CH_3)-, -C(CH_3){=}C(C_3H_7)-]{=}N.$$

Diisobutylketin[8]) ist *Dimethyldiisobutylpyrazin*,

$$N{=}[-C(C_4H_9){=}C(CH_3)-, -C(CH_3){=}C(C_4H_9)-]{=}N.$$

Ketindicarbonsäure[9]) ist *Dimethylpyrazindicarbonsäure*,

$$N{=}[-C(CO_2H){=}C(CH_3)-, -C(CH_3){=}C(CO_2H)-]{=}N.$$

Das sogenannte *Isoïndol*[10]), welches nach Wolf[11]) die Formel $C_{16}H_{12}N_2$ hat, ist *Diphenylpyrazin*,

$$N{=}[-C(C_6H_5){=}CH-, -CH{=}C(C_6H_5)-]{=}N.$$

---

[1]) Monit. scientif. [4] 1, 1384. — [2]) JB. f. 1882, 758, 840. — [3]) JB. f. 1886, 997. — [4]) JB. f. 1881, 417; f. 1886, 997. — [5]) Treadwell, JB. f. 1881, 418. — [6]) Wolf, dieser JB.: Säuren der Fettreihe. — [7]) Treadwell, JB. f. 1881, 418. — [8]) Lang, JB. f. 1885, 1684. — [9]) Wleügel, JB. f. 1882, 839. — [10]) JB. f. 1880, 587. — [11]) Dieser JB.: Säuren der Fettreihe (Lävulinsäure).

Möhlau's [1]) *Diphenyldiisoïndol* ist *Tetraphenyldihydropyrazin*,

$$N(C_6H_5)=[-C(C_6H_5)=CH-, -CH=C(C_6H_5)-]=N(C_6H_5).$$

Das *Benzoïnimid* [2]) (*Ditolanazotid* [3]) ist *Tetraphenylpyrazin*,

$$N=[-C(C_6H_5)=C(C_6H_5)-, -C(C_6H_5)=C(C_6H_5)-]=N.$$

Das *Diphenanthrylenazotid* [4]) [Sommaruga's [5]) *Phenanthrenazotid*] ist *Tetraphenylenpyrazin*,

$$N=[-C-C_6H_4-C_6H_4-C-, -C-C_6H_4-C_6H_4-C-]=N.$$

Alle seither erwähnten *Pyrazine*, ebenso wie das *αβ-βα-Naphtazin* [6]) (*Naphtase*), können als aus der Condensation von 2 Mol. eines *Amidoketons* (*Ketine*, *Isoïndol*) oder aus der Einwirkung von Ammoniak auf ein *Diketon* (*Benzoïnimid*, *Phenanthrylenazotid*) hervorgehend angesehen werden. Aus Aethylendiamin und Diketonen sind das *Diphenyldihydropyrazin*, $(H_2C-N-C-C_6H_5)_2$, und das *Diphenylendihydropyrazin* (*Xenylendihydropyrazin*) von Mason [7]) dargestellt worden. — Es werden weiter die Arbeiten von Hinsberg [8]) über die *Chinoxaline* besprochen. Zuletzt folgt eine Fortsetzung der Besprechung [9]) der *Phenazine*. Es werden die neueren Mittheilungen von Nietzki [10]) und Witt [11]) über die Constitution der *Safranine*, sowie von Witt [12]) und von Japp und Burton [13]) über *Azine* besprochen.

A. Bernthsen [14]) erhielt ein neues *Chromogen*, das *Phenazoxin*, $C_6H_4=[-NH-, -O-]=C_6H_4$, durch 40stündiges Erhitzen gleicher Theile *o-Amidophenol* und *Brenzkatechin* auf 260 bis 280°, Auskochen mit Wasser und Natronlauge, Ausziehen des Rückstandes mit heifsem Aether, Waschen dieser Lösung mit Natronlauge, Behandeln derselben mit Thierkohle, Verdunsten und wiederholtes Krystallisiren aus verdünntem Alkohol in fast farblosen, silberglänzenden Schuppen. Der Körper ist sehr leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform,

---

[1]) JB. f. 1882, 620. — [2]) Erdmann, JB. f. 1865, 338. — [3]) JB. f. 1886, 1073. — [4]) JB. f. 1886, 1073. — [5]) JB. f. 1880, 736. — [6]) JB. f. 1886, 1122. — [7]) Dieser JB. S. 784 f. — [8]) JB. f. 1884, 1383; f. 1885, 848, 851, 1955; f. 1886, 976, 978; dieser JB. S. 909, 1056, 1057. — [9]) Dieser JB. S. 1133. — [10]) JB. f. 1886, 1119. — [11]) Daselbst, S. 1117. — [12]) Daselbst, S. 1120 f.; dieser JB. S. 1125, 1128. — [13]) Dieser JB. S. 1131. — [14]) Ber. 1887, 942.

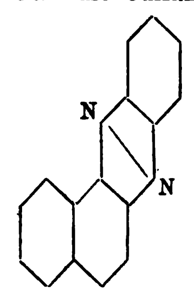
ziemlich schwer in Ligroïn löslich, schmilzt bei 148°, sublimirt und destillirt fast unzersetzt. Aus der Lösung in starker Salpetersäure fällt Wasser ein gelbes, krystallinisches *Nitroderivat*, welches nach der Reduction mit Zinn und Salzsäure durch Eisenchlorid in einen rothvioletten *Farbstoff* übergeführt wird. Concentrirte Schwefelsäure löst das Phenazoxin mit violettröthlicher Farbe anscheinend unverändert auf. Bei stärkerem Erwärmen der Lösung wird diese dunkelrothviolett. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung schmutzig blaugrün und in der Wärme rein dunkelgrün, Bromwasser schmutzig blau.

O. N. Witt[1]) fand eine neue Bildungsweise der *Azine*[2]). Bei derselben dienen als Ausgangsmaterial die sich vom β-Naphtylamin ableitenden secundären Basen, resp. die von diesen abstammenden *Azofarbstoffe*, welche letztere ausnahmslos beim Kochen mit verdünnten Säuren das ursprünglich angewendete Amin neben dem diesem entsprechenden Azinkörper liefern. Jene Azoverbindungen sind sämmtlich schöne Farbstoffe. Die aus den *Diazobenzol-* und *Diazotoluolsulfosäuren* mit *Phenyl-*, *Tolyl-* und *Xylyl-β-naphtylamin* erhaltenen *Azoverbindungen* sind ponceaurothe, mit steigendem Molekulargewichte gelblicher werdende Farbstoffe, eine Erscheinung, welche Derselbe bei allen secundären Amidoazokörpern beobachtet hat. Durch directes Sonnenlicht werden jene Azokörper anscheinend in der nämlichen Weise zersetzt, wie durch Kochen mit Säuren. — Das *p-Sulfobenzolazophenyl-β-naphtylamin*, $SO_3H_{[4]}-C_6H_{4[1]}-N=NC_{10}H_6-NHC_6H_5$, wird am besten durch Lösen von 22 g Phenyl-β-naphtylamin (Schmelzpunkt 107,5 bis 108°) in 100 ccm siedendem Eisessig, Abkühlen auf etwa 50°, allmähliches Eintragen von 18 g trockener p-Diazobenzolmonosulfosäure und Zusatz von 7 g trockenem, kohlensaurem Kalium dargestellt, wobei sich der Farbstoff in blutrothen Nadeln ausscheidet. Derselbe ist sehr leicht in Wasser löslich. Seine von löslichen Mineralsalzen freien Lösungen erstarren selbst in stark verdünntem Zustande in der Kälte zu durch-

---

[1]) Ber. 1887, 571. — [2]) JB. f. 1886, 1120 f.

sichtigen, rothen Gallerten. Das *Calcium-* und *Barymsalz* bilden schön krystallisirte, auch in siedendem Wasser unlösliche Niederschläge, ebenso das *Anilinsalz*. Salzsäure fällt die freie Säure als violettes Gerinnsel, welches von concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe gelöst wird. Zinnchlorür reducirt den Farbstoff in saurer, wässeriger Lösung unter Bildung von salzsaurem *Phenyl-o-naphtylendiamin*, welches in weifsen, in Wasser fast unlöslichen Nadeln auskrystallisirt. Siedende, mäfsig verdünnte Mineralsäuren spalten den Farbstoff glatt in Sulfanilsäure und *Naphtophenazin*, $C_{16}H_{10}N_2$. Am besten werden hierzu 50 g des Farbstoffs in 500 ccm siedendem Wasser gelöst und der heifsen Flüssigkeit 125 ccm concentrirte Schwefelsäure allmählich hinzugesetzt, worauf aus der klar gewordenen Flüssigkeit das *Sulfat* der neuen Azinbase in zinnoberrothen Nadeln auskrystallisirt. Beim Kochen dieses Salzes mit Wasser resultirt das Azin in weifslichen Krystallen. Die Mutterlauge von jenem Sulfate enthält die Sulfanilsäure. Das umdestillirte und dann aus Benzol krystallisirte Naphtophenazin bildet schöne, citronengelbe, glänzende Nadeln und Prismen vom Schmelzpunkte 142,5°, die bei etwa 200° sublimiren und oberhalb der Thermometergrenze unzersetzt destilliren. Der Körper löst sich sehr leicht in heifsem, wenig in kaltem Benzol, sehr schwer in Alkohol und Aether. Die braunrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird beim Verdünnen citronengelb und scheidet bei sehr starker Verdünnung die freie Base ab. Ihre *Salze* werden durch Wasser zersetzt; diejenigen mit Mineralsäuren zeigen einen eigenthümlichen Dimorphismus. Je nach dem Ueberschusse an Schwefelsäure resultirt ein zinnoberrothes, in büschelig gruppirten Nadeln, oder ein granatrothes, in derben Zwillingsprismen erscheinendes *Sulfat*. Ersteres wird durch Wasser viel leichter zersetzt als letzteres. Es wurden ferner auch zwei *Nitrate* erhalten, und zwar in eigelben, resp. ziegelrothen Nadeln. Ihre Bildung ist unabhängig von der Concentration der Säure. Aus der gelben Lösung des Azins in concentrirter Salzsäure scheiden sich rothgelbe Nadeln



des einen *Chlorhydrats* ab. Wird die ganze Masse nunmehr auf 150° erhitzt, so scheidet die resultirende gelbe Lösung langsam Warzen des zweiten Chlorhydrats ab. Alle die erwähnten Salze lassen sich beziehungsweise in einander überführen. Brom wirkt in Eisessiglösung nicht auf das Azin ein. Rauchende Salpetersäure liefert ein krystallisirendes *Nitroderivat.* Zinnchlorür erzeugt in saurer Lösung violette Nadeln der *Hydroverbindung*, welche durch Eisenchlorid wieder in das Azin verwandelt wird und mit Acetanhydrid ein weifslichgelbes, harziges *Acetylderivat* giebt. Rauchende Schwefelsäure führt das Azin in eine *Sulfosäure* über. Das durch Reaction von *β-Naphtochinon* (1 Mol.) auf *o-Phenylendiamin* (1 Mol.) in einer auf 0° abgekühlten Lösung in 50 procentiger Essigsäure als weifslicher, gelatinöser Niederschlag resultirende *Naphtophenazin* erwies sich mit dem vorstehenden als identisch. Derselbe Körper entsteht glatt auch durch gemeinschaftliche Oxydation von je 1 Mol. *o-Phenylendiamin* und *β-Naptol* in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium.

Ph. Brunner und O. N. Witt[1]) stellten Derivate des *Naphtophenazins*[2]) dar. Es ergab sich, dafs letzteres sich substituirenden Agentien gegenüber im Allgemeinen wie ein tertiäres Amin verhält. Die substituirenden Gruppen treten direct in den aromatischen Kohlenstoffkern des Azins ein. — *Naphtophenazinmonosulfosäure*, $C_{16}H_9N_2(SO_3H)$, wird durch Lösen des Azins in 10 Thln. 35 procentiger rauchender Schwefelsäure, 12 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade und Eingiefsen in Wasser in orangerothen Nadeln erhalten, die aus heifsem Wasser umkrystallisirt werden können, auch in Alkohol löslich sind und oberhalb 290° schmelzen. Die orangebraune Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser orangegelb, die Lösung in Wasser durch Zusatz von Alkalien citronengelb. Ueberschüssiges Alkali fällt die *Alkalisalze* aus. Die *Salze* mit alkalischen Erden sind citronengelbe Niederschläge. Das *Natriumsalz*, $C_{16}H_9N_2(SO_3Na).2H_2O$, liefs sich aus Wasser umkrystallisiren. Beim Schmelzen desselben mit Aetzkali entstand ein *Eurhodol*,

---

[1]) Ber. 1887, 2660. — [2]) Vorstehende Abhandlung.

welches mit dem früher von Witt[1]) beschriebenen typischen Eurhodol nicht identisch ist. Es wird aus der wässerigen Lösung der schwarzvioletten Schmelze durch Essigsäure in gelben Flocken gefällt, die sich in Salzsäure mit rother, in concentrirter Schwefelsäure mit schwarzgrüner Farbe lösen. — *Naphtophenazin-cyanür*, $C_{16}H_9N_2(CN)$, resultirt durch Destilliren des wasserfreien Natriumsalzes der Sulfosäure mit Cyankalium oder wasserfreiem Ferricyankalium. Es krystallisirt aus Steinkohlentheercumol und schmilzt nach dem Waschen mit Benzol und Aether bei 236 bis 237°. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit kirschrother Farbe, die beim Verdünnen durch Orange in Gelb übergeht. — *Naphtophenazin-monocarbonsäure* liefs sich nicht durch Erhitzen des Cyanürs mit Salzsäure unter Druck darstellen, da hierbei nur Naphtophenazin und Ameisensäure gebildet werden. Alkoholische Kalilösung spaltet das Cyanür theilweise ebenfalls in vorstehender Weise, erzeugt aber auch die Carbonsäure. Das *Kaliumsalz* der letzteren fällt als gelbe Masse, die Säure selbst galatinös aus. Letztere krystallisirt aus vielem Wasser in weifsen Nadeln, die in Alkalilaugen mit gelber Farbe löslich sind. Das *Calcium-* und *Baryumsalz* sind schwer löslich, ebenso die freie Säure. Ihr Schmelzpunkt scheint sehr hoch zu liegen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist tiefroth und wird beim Verdünnen gelb.

O. N. Witt[2]) berichtete über die isomeren *Tolunaphtazine* und über *Wollschwarz*. — *p-Tolyl-β-naphtylamin* wurde durch achtstündiges Erhitzen von salzsaurem p-Toluidin mit β-Naphtol auf 200°, Auskochen der Schmelze mit verdünnter Salzsäure und mit verdünnter Natronlauge, Destilliren des Rückstandes im Kohlensäurestrome und Umkrystallisiren aus Eisessig in weifsen, bei 104° schmelzenden, mit schön violettblauer Farbe in Alkohol, Eisessig, Benzol und Aether löslichen Blättchen gewonnen. Das aus dieser Base in analoger Weise wie das Sulfobenzolazophenyl-β-naphtylamin[3]) dargestellte *Sulfobenzolazo-p-tolyl-β-naphtylamin* gleicht ersterem Farbstoffe völlig, nur krystallisirt es leichter und färbt mit etwas gelberer Nüance. Bei der Zersetzung durch Säuren

[1]) JB. f. 1886, 1121. — [2]) Ber. 1887, 577. — [3]) Dieser JB. S. 1125.

liefert der Körper, wie der vorige [1]), ein Azin. Das neue [2]) *Tolunaphtazin*, $C_{17}H_{12}N_2$, ist in Benzol schwerer löslich, als das dort [1]) beschriebene Naphtophenazin und krystallisirt in schönen, sehr schwer in siedendem Alkohol löslichen Blättchen vom Schmelzpunkt 169°. Mit Säuren bildet die Base gut krystallisirende *Salze*. Das *Sulfat* wird aus der kirschrothen Lösung des Azins in concentrirter Schwefelsäure durch Wasserzusatz, bis zur rein gelben Färbung der Lösung, in langen, orangegelben Nadeln abgeschieden. Das Azin ähnelt im Verhalten sehr jenem Naphtophenazin. — Das sogenannte *Wollschwarz*, welches durch Einwirkung von Diazobenzoldisulfosäure auf *p-Tolyl-β-naphtylamin* technisch dargestellt wird, bildet ein bronceglänzendes, mit violettblauer Farbe sehr leicht in heifsem Wasser lösliches Pulver. Säuren fällen die freie Farbstoffsäure als schwärzliche Masse aus. Concentrirte Schwefelsäure löst mit tief indigoblauer Farbe. Das selbst in kochendem Wasser unlösliche *Calcium-* und das *Baryumsalz* resultiren als schwarze Niederschläge. Bei der Zersetzung durch Schwefelsäure in der oben angegebenen Weise ergab das Wollschwarz obiges *Tolunaphtazin* neben Amidoazobenzoldisulfosäure. Wird ein Gemisch gleicher Theile der beiden von Witt beschriebenen Tolunaphtazine von den resp. Schmelzpunkten 180° [3]) und 169° (siehe oben) mit wenig Alkohol gekocht, so geht die Masse rasch in Lösung und es krystallisirt später, meistens erst auf Zusatz von Wasser, ein Körper von den Eigenschaften des Hinsberg'schen [4]) *Tolunaphtazins* vom Schmelzpunkt 139 bis 142° heraus, der auch die übrigen Eigenschaften des letzteren besitzt. Hiernach erachtet Witt, dafs der Körper von Hinsberg eine *Molekularverbindung* jener beiden isomeren vom m-p-Toluylendiamin abstammenden *α-β-Tolunaphtazine* (Schmelzpunkt 180 resp. 169°) sei. Das bei 169° schmelzende Tolunaphtazin und das bei 180° schmelzende haben nach Ihm beziehungsweise die Constitution:

---

[1]) Dieser JB. S. 1125. — [2]) Vgl. Witt, JB. f. 1886, 2194 ff. (Naphtylentoluchinoxalin, Schmelzpunkt 179,8°); Hinsberg, dieser JB. S. 1057; vgl. auch JB. f. 1885, 849. — [3]) JB. f. 1886, 2194 ff. (Naphtylentoluchinoxalin, Schmelzpunkt 179,8°). — [4]) Dieser JB. S. 1057.

N N CH₃ und N N CH₃

C. Liebermann und O. N. Witt[1]) fanden, dafs *Chrysochinon* sehr leicht mit *o-Diaminen* und essigsaurer oder besser noch verdünnt-alkoholischer Lösung von Natriumdisulfit *Azine*[2]) liefert. — Zur Darstellung von *Chrysotoluazin*, $C_{25}H_{16}N_2$, wurde das Chinon (2,5 g) mit käuflicher Disulfitlösung (10 ccm) verrieben, sodann durch Zusatz von siedendem Wasser (50 ccm) und Alkohol (50 ccm) in Lösung gebracht, das Filtrat mit einer Mischung aus salzsaurem *o-Toluylendiamin* (2 g) mit Wasser (20 ccm), essigsaurem Natrium (2 g) und Eisessig (5 ccm) versetzt und das Ganze langsam erwärmt. Das dabei sich abscheidende Azin erschien aus heifsem Benzol in kleinen, goldgelben, schimmernden Nadeln, welche von concentrirter Schwefelsäure mit schwärzlichvioletter Farbe aufgenommen werden. Diese Lösung wird auf Zusatz von Wasser zunächst orange und läfst später das Azin ausfallen. Das letztere sublimirt in hoher Temperatur unter theilweiser Verkohlung. — *Chrysonaphtazin*, $C_{28}H_{16}N_2$, ergab sich in genau analoger Weise wie der vorige Körper. Es resultirt aus Benzol als gelbes, mikrokrystallinisches, beim Reiben stark elektrisch werdendes Pulver. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist bläulicher gefärbt als diejenige des Tuluolderivates. — Die Bildung und die Eigenschaften dieser Azine bestätigen die vollkommene Analogie des Chrysochinons mit dem Phenanthrenchinon u. s. w. Das *Chrysochinon* ist als *Naphtylenphenylendiketon* aufzufassen. Den hier besprochenen *Azinen* kommen nach Ihnen folgende rationelle Formeln zu:

---

[1]) Ber. 1887, 2442. — [2]) JB. f. 1886, 1120 f.

und

— *Pyrenchinon* lieferte mit *o-Diaminen* keine *Azine*. — *Picechinon* (aus Braunkohlentheerpicen) gab in essigsaurer Lösung mit *o-Diaminen* eine energische Reaction, bei welcher eine starke Verharzung erfolgte. Es liefsen sich nur geringe Mengen von Körpern isoliren, die nach ihren Eigenschaften zu den *Azinen* gehören. Das vermuthlich entstandene *Picetolu-* und *Picenaphtazin* liefsen sich nicht in reinem Zustande gewinnen.

F. R. Japp und C. J. Burton[1]) haben nachgewiesen, dafs *Ditolanazotid* und *Diphenanthrylenazotid*, deren Formeln Japp und Wilson[2]) in unvollständiger Entwickelung zu

$$\begin{array}{c} C_6H_5{-}C{-}N{-}C{-}C_6H_5 \\ \vert \quad\quad \vert \\ C_6H_5{-}C{-}N{-}C{-}C_6H_5 \end{array} \quad \text{resp.} \quad \begin{array}{c} C_6H_4{-}C{-}N{-}C{-}C_6H_4 \\ \vert \quad \vert \quad\quad \vert \quad \vert \\ C_6H_4{-}C{-}N{-}C{-}C_6H_4 \end{array}$$

angegeben hatten, zur Classe der *Azine* gehören, und dafs jenen beiden Körpern die resp. Formeln

$$\begin{array}{c} C_6H_5{-}C{-}N{-}C{-}C_6H_5 \\ \Vert \quad \vert \quad \Vert \\ C_6H_5{-}C{-}N{-}C{-}C_6H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_4{-}C{-}N{-}C{-}C_6H_4 \\ \vert \quad \Vert \quad \vert \quad \Vert \quad \vert \\ C_6H_4{-}C{-}N{-}C{-}C_6H_4 \end{array}$$

zukommen. Diphenanthrylenazotid und $\alpha\beta$-Naphtazin[3]) zeigen unter einander eine grofse Aehnlichkeit im Verhalten. Sie stehen zum Phenanthrenchinon und β-Naphtochinon in einem beziehungsweise analogen Verhältnisse. Das Diphenanthrylenazotid geht

[1]) Chem. Soc. J. 51, 98. — [2]) JB. f. 1886, 1653. — [3]) Witt, JB. f. 1886, 1122 (*Naphtase*).

durch Erhitzen mit Ammoniak aus dem Phenanthrenchinon hervor. In analoger Weise liefert β-Naphtochinon beim Zusammenschmelzen mit essigsaurem Ammonium *αβ-Naphtazin.* Dieselben nennen das Ditolanazotid und Diphenanthrylenazotid jetzt *Tetraphenylazin* resp. *Tetraphenylenazin.*

O. N. Witt[1]) stellte *Azoniumbasen* dar. — Er nennt die hypothetische *Base* $C_6H_4=[-N-, -N(C_6H_5)(OH)-]=C_6H_4$, von welcher nach Seiner[2]) Auffassung das *Phenosafranin* ein asymmetrisches Diamidoderivat sein würde, *Phenylphenazoniumhydroxyd.* — Zur Darstellung von Azoniumbasen ging Er vom *Phenyl-o-naphtylendiamin*[3]) aus, welches mit *o-Diketonen* leicht jene Basen giebt. Um das Phenyl-o-naphtylendiamin nach der früher[3]) von Demselben angegebenen Methode zu gewinnen, wird reines *Sulfobenzolazophenyl-β-naphtylamin*[4]) (10 g) in einer Mischung aus Alkohol (100 ccm) und Eisessig (10 ccm) gelöst, die lauwarme Flüssigkeit mit einer Auflösung von Zinnchlorür (12 g) in Eisessig (20 ccm) und nach kurzer Zeit vorsichtig mit Salzsäure bis zur völligen Entfärbung versetzt, worauf bald *salzsaures Phenyl-o-naphtylendiamin* in weifsen, in salzsäurehaltigem Alkohol, dagegen nicht in Wasser löslichen, aber an letzteres einen Theil der Salzsäure abgebenden Nadeln auskrystallisirt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt nach Zusatz von Kalilauge die freie Base, $C_{10}H_6(NH_2)NH(C_6H_5)$, in farblosen, bei 136 bis 137° schmelzenden und aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirbaren Prismen. An feuchter Luft wird die Base rasch roth. Ihre Lösungen werden durch Oxydationsmittel tief rothviolett gefärbt. Die Base siedet bei hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung. — Wenn die Lösung des Phenyl-o-naphtylendiamins in Eisessig mit einem beliebigen o-Diketon versetzt wird, so ergeben sich zunächst gelbe, zum Theil stark fluorescirende *Verbindungen* (*Additionsproducte?*), welche durch Mineralsäuren sofort in die entsprechenden Azoniumbasen verwandelt werden. Aus Phenyl-o-naphtylendiamin (1 Thl.) und *Phenanthrenchinon* (1 Thl.) resultirt durch

---

[1]) Ber. 1887, 1183. — [2]) JB. f 1886, 1117; vgl. auch Nietzki, daselbst, S. 1120. — [3]) Dieser JB. S. 1126. — [4]) Daselbst, S. 1125.

kurzes Kochen in Eisessiglösung und Zusatz einer reichlichen Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,3 nach dem Erkalten und Stehenlassen das *Nitrat* des *Phenylnaphtophenanthrazoniums* in dicken Prismen. Bei Zusatz von Alkohol ergeben sich lange Nadeln. Beide Krystallisationen zeigen einen sehr auffallenden Dichroïsmus, indem sie rothgelbe neben cantharidengrünen Flächen aufweisen. Aus Alkohol, welcher es schwer aufnimmt, erscheint das Salz in feinen Schüppchen. In Wasser ist es fast unlöslich. Es färbt Wolle und Seide echt lachsroth. Beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure wird dieser *Farbstoff* (Nitrat) nitrirt. Die anderen *Salze* der Base sind viel leichter löslich als das Nitrat. Sie ähneln dem letzteren im Aussehen, werden aber von concentrirter Schwefelsäure mit schön blauer Farbe gelöst, welche beim Verdünnen durch Violett in Rothgelb übergeht. Das *Chloroplatinat* ist ein rother, mit blauer Farbe durchscheinender Niederschlag. Die freie Base ergiebt sich erst beim Kochen der Salze mit überschüssiger Kalilauge. Das *Phenylnaphtophenanthrazoniumhydroxyd* ist mit gelber Farbe in Aether löslich. Es wurde noch nicht in Krystallen erhalten.

(Nitrat)

In einer „Ueber das *Phenazin* [1]) und seine Derivate“ betitelten Revue im Moniteur scientifique [2]) wird die Geschichte der Arbeiten über diese Körper gegeben und ebenso diejenige der Entwickelung der Frage über die Constitution der *Safranine*, welche bekanntlich [3]) als Phenazinderivate erkannt worden sind. Zum Schlusse wird die Vermuthung ausgesprochen, dafs die *Induline* [4]) Amidoderivate des Phenazins und Isomere der Eurhodine seien.

---

[1]) JB. f. 1872, 675; f. 1873, 728; f. 1875, 699; f. 1886, 877, 1066, 1067, 1072. — [2]) Monit. scientif. [4] 1, 153; vgl. auch diesen JB. S. 1123. — [3]) JB. f. 1886, 1067, 1113, 1115, 1117 f., 1120 f. — [4]) JB. f. 1871, 1113; f. 1883, 788 f.

Die Untersuchungen von V. Merz[1]) und A. Bernthsen[2]) über *Phenazin*, die Muttersubstanz des *Toluylenroths* und der *Safranine*, sind in Form einer „Revue" in Dingl. pol. J.[3]) und von da in den Monit. scientif.[4]) übergegangen.

A. Bernthsen[5]) besprach abermals[6]) die Constitution der *Safranine*. Er hatte früher[6]) in vorläufiger Form die Ansicht geäufsert, dafs die Safranine Derivate des hypothetischen *Phenylhydrophenazins*, C_6H_4=[–NH–, –N(C_6H_5)–]=C_6H_4, und die *Leukosafranine* Diamidoderivate des letzteren seien. Er sprach damals ferner die Vermuthung aus, dafs jede der beiden Amidogruppen, wie im Toluylenroth, mit je einem Benzolkerne des Phenazins verbunden sei, machte aber[7]) die definitive Entscheidung hierüber von einer erneuten[8]) Prüfung der Identität oder Verschiedenheit der zwei nach verschiedenen Methoden dargestellten Dimethylsafranine[8]) abhängig. Nachdem nun Lehmann (siehe Nietzki[8]) auf krystallographischem Wege die Verschiedenheit der letzteren erwiesen hat, giebt Bernthsen zu, dafs Seine Hypothese einer Modification bedürfe, und zwar sehr wahrscheinlich der von Witt[9]) und Nietzki[8]) angegebenen, Deren Auffassung gemäfs Bernthsen jetzt für das *Phenosafranin* die unsymmetrische Formel (NH_2)C_6H_3=[–N–, –N(Cl), NH_2–C_6H_4–]=C_6H_4 annimmt.

Auch Ph. Barbier und L. Vignon[10]) behandelten die Frage der Constitution des *Phenosafranins*[11]). *Safranine* entstehen bekanntlich[12]) durch Condensation von 1 Mol. p-Diamin mit 2 Mol. aromatischem Monoamin unter dem Einflusse oxydirender Mittel, wobei 8 Atome Wasserstoff eliminirt werden. Das p-Diamin kann eine substituirte Amidogruppe enthalten. Wenigstens das eine der 2 Mol. Monoamine mufs durch ein primäres Amin repräsentirt werden, das zweite kann ein secundäres oder tertiäres Amin sein[13]). Es trifft nicht zu, dafs in dem einen

[1]) JB. f. 1886, 1072. — [2]) Daselbst, S. 1067, 1115. — [3]) Dingl. pol. J. 262, 480. — [4]) Monit. scientif. [4] 1, 498. — [5]) Ber. 1887, 179. — [6]) JB. f. 1886, 1115. — [7]) Daselbst, S. 1120. — [8]) Daselbst, S. 1119. — [9]) Daselbst, S. 1117. — [10]) Bull. soc. chim. [2] 48, 338. — [11]) Vgl. JB. f. 1886, 1113 bis 1120. — [12]) Vgl. Nietzki, JB. f. 1883, 1812. — [13]) Vgl. Nietzki, JB. f. 1883, 1812.

Moleküle Monoamin die p-Stellung frei sein müsse. So kann man z. B. *Safranine* darstellen durch gemeinschaftliche Oxydation von 2 Mol. *p-Toluidin* mit 1 Mol. *p-Phenylendiamin* oder 1 Mol. *Dimethyl-p-phenylendiamin.* — Dieselben haben ferner versucht, die bei der Darstellung der bereits bekannten *Safranine* auftretenden *Zwischenproducte* zu isoliren. — Wenn man ein Gemisch von *p-Phenylendiamin* (1 Mol.) und *Anilin* (1 Mol.) bei niedriger Temperatur oxydirt, so entsteht ein blauer, sehr unbeständiger *Körper*, welcher, nach dem Aussalzen und Waschen in wässeriger Lösung allmählich in Phenosafranin übergeht. Dabei wird nichts aufgenommen oder abgeschieden, so dafs nur eine molekulare Umlagerung stattgefunden haben kann. Wird derselbe Versuch mit 2 Mol. Anilin und 1 Mol. p-Phenylendiamin wiederholt, so entsteht jener blaue Körper in viel gröfserer Menge. Eine Reinigung und Analyse des letzteren war wegen seiner sehr grofsen Veränderlichkeit unmöglich. Bei der Reduction desselben in niedriger Temperatur mit verdünnter Salzsäure und Zink entsteht neben Anilin eine durch Kochsalz fällbare *Leukobase*, welche an der Luft in eine Base übergeht, deren *Chlorhydrat* in Wasser mit rother Farbe löslich ist und daraus in violettrothen, feinen Nadeln krystallisirt. Das Salz giebt folgendes *Chloroplatinat*: $(C_{12}H_9N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$. Diese letztere Base ist ein *Amidophenazin*, $C_6H_4{=}[-N-, -N-]{=}C_6H_3NH_2$. Durch Zink und verdünnte Salzsäure wird sie wieder in die obige, sehr veränderliche Leukobase, $C_6H_4{=}[-NH-, -NH-]{=}C_6H_3NH_2$, übergeführt. Diese (*Leukoamidophenazin*) giebt bei der Oxydation in Gegenwart eines Anilinsalzes und in der Kälte wieder jenes blaue Product, welches dann in der Wärme in Phenosafranin übergeht. Auf Grund dieser Untersuchungen formuliren Dieselben Ihre Ansichten über die Bildung des Phenosafranins in folgender Weise. Jener blaue Körper entsteht nach der Gleichung: $C_6H_4(NH_2)_2 + C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH_2 . HCl - 8H = C_6H_4{=}[-N-, -N(-Cl), C_6H_5NH-]{=}C_6H_3NH_2$ und aus ihm das *Phenosafranin* nach der Gleichung: $C_6H_4{=}[-N-, -N(-Cl), C_6H_5NH-]{=}C_6H_3NH_2$

$= C_6H_4=[-N-, -N(-Cl), NH_2C_6H_4-]=C_6H_3NH_2$ [1]. Die Spaltung des blauen Körpers bei der Reduction erfolgt nach der Gleichung: $C_6H_4=[-N-, -N(-Cl), C_6H_5NH-]=C_6H_3NH_2 + 4H = C_6H_4=[-NH-, -NH-]C_6H_3NH_2 + C_6H_5NH_2 . HCl$; der Uebergang des Leukoamidophenazins in Amidophenazin nach: $C_6H_4=[-NH-, -NH-]=C_6H_3NH_2 + O = C_6H_4=[-N-, -N-]=C_6H_3NH_2 + H_2O$; die Erzeugung des Phenosafranins resp. des blauen Körpers durch Oxydation des Leukoamidophenazins in Gegenwart von Anilin nach der Gleichung: $C_6H_4=[-NH-, -NH-]=C_6H_3NH_2 + C_6H_5NH_2 . HCl - 4H = C_6H_4=[-N-, -N(-Cl), C_6H_5NH-]=C_6H_3NH_2$. Das blaue Product, welches durch die letztere Formel ausgedrückt wird, geht durch molekulare Umlagerung in Phenosafranin über.

Dieselben [2]) berichteten über eine neue Bildungsweise *substituirter Safranine. p-Nitrosodimethylanilin* und *Anilin* reagiren in Lösungen in Wasser, Anilin oder Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander, während bei 80° eine sehr stürmische Einwirkung erfolgt. Wird dagegen salzsaures p-Nitrosodimethylanilin (1 Mol.) mit salzsaurem Anilin (1 Mol.) in alkoholischer Lösung (8 Thle. Alkohol von 92 Proc.) erhitzt, so tritt eine regelmäfsige Reaction ein; die Masse wird braun, dann lebhaft violettroth und läfst später eine feste Substanz ausfallen. Diese *Verbindung*, $C_{16}H_{20}N_4$, krystallisirt aus siedendem Toluol in braunen, bei 218 bis 220° unvollständig schmelzenden, kaum in Wasser löslichen Blättchen. Concentrirte Säuren nehmen sie mit tiefrother Farbe, verdünnte kaum auf. Bei der Reduction mit Zink und Schwefelsäure giebt dieser Körper glatt Dimethyl-p-phenylendiamin, wonach Dieselben ihn als *Tetramethyldiamidoazobenzol* ansehen. Die alkoholische Mutterlauge von letzterem ist schön violettroth und giebt beim Eindampfen einen zähen, tief gefärbten Rückstand. Der heifs bereitete wässerige Auszug

---

[1]) JB. f. 1886, 1120. — [2]) Compt. rend. 105, 670; Bull. soc. chim. [2] 48, 636.

des letzteren wurde mit Soda und das Filtrat mit Kochsalz gefällt, wodurch das *Dimethylphenosafranin* resultirte, welches bei der gemeinschaftlichen Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiamin und Anilin entsteht. Die Einwirkung des p-Nitrosodimethylanilins auf Anilin kann durch die Gleichung $3[C_6H_4(NO)N(CH_3)_2 . HCl] + 2 C_6H_5NH_2 = C_{16}H_{20}N_4 + C_{20}H_{19}N_4Cl + 3 H_2O + 2 HCl$ veranschaulicht werden.

O. N. Witt[1]) veröffentlichte eine „Zur Kenntnifs der *Induline*[2]) und *Azophenine*" betitelte Abhandlung. Das *Azophenin*[3]) ist ein regelmäfsiges Zwischenproduct der *Indulinbildung* und läfst sich stets aus unfertigen Indulinschmelzen vermöge seiner grofsen Schwerlöslichkeit isoliren. Am besten erhitzt man 2 Thle. *Amidoazobenzol* mit 1 Thl. *salzsaurem Anilin* und 4 Thln. *Anilin* 24 Stunden auf 80 bis 90°, wäscht die resultirenden Krystalle des Azophenins mit Alkohol und krystallisirt sie aus Anilin oder Nitrobenzol um. Als Nebenproducte treten dabei Chlorammonium und salzsaures p-Phenylendiamin auf. Wird hingegen die Rohschmelze noch 12 bis 20 Stunden lang auf 125 bis 130° erhitzt, so verschwindet das Azophenin und es resultirt eine regelrechte Indulinschmelze, die aufser dem typischen Indulin, $C_{18}H_{15}N_3$, auch noch die beiden höheren *Induline*, $C_{30}H_{23}N_5$, und deren Phenylderivate, $C_{36}H_{27}N_5$, enthält[2]). Bei dieser Darstellungsmethode des Azophenins kann das Amidazobenzol durch andere Substanzen, wie z. B. *Chrysoïdin* u. s. w., ersetzt werden. *Phenylamidoazobenzol* giebt mit salzsaurem und freiem Anilin bei 80 bis 90° Azophenin und bei 125 bis 130° Indulin. Witt sieht hiernach das Azophenin als ein wassertoffärmeres Derivat des Anilins an, womit die folgenden Beobachtungen im Einklange stehen. Eine Lösung von *Nitrosodimethylanilin* oder *Nitrosodiäthylanilin* und überschüssigem *Anilin* in Eisessig ergiebt durch Erhitzen auf 80° eine Reaction, in deren Gefolge sich Krystalle von Azophenin ausscheiden. Das Filtrat enthält Dimethyl-p-phenylendiamin. Wird bei dieser Operation das Anilin durch

[1]) Ber. 1887, 1538. — [2]) JB. f. 1871, 1113; f. 1883, 788 f. — [3]) Witt und Thomas, JB. f. 1883, 789.

p-Toluidin ersetzt, so resultirt das *Azo-p-tolin* von Nölting und Witt[1]). Ueberhaupt giebt die Oxydation *primärer aromatischer Amine* durch *Nitrosokörper* in essigsaurer Lösung ein bequemes Mittel zur Darstellung der *Azopheninbasen* ab. Die Constitution des Azophenins liefs sich seither nicht ergründen. Der Körper ist eine Base, denn er giebt leicht unbeständige, violette *Salze*. Er läfst sich nicht acetyliren. Bei 100° liefert er mit concentrirter Schwefelsäure eine in violetten Nadeln krystallisirende *Sulfosäure*, welche mit Basen braune, krystallisirbare, lösliche Salze bildet. Bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen des Azophenins auf 360° wird dasselbe vollständig zersetzt in Anilin, *Fluorindin* und einem *violetten Farbstoff*. Das Fluorindin ist ein prachtvoll blauer, krystallisirbarer Farbstoff, dessen Lösungen sehr schön roth fluoresciren und ein sehr merkwürdiges Absorptionsspectrum zeigen. Jener violette Farbstoff ist ein Zwischenproduct bei der Bildung des Fluorindins und geht bei weiterem Erhitzen in dieses über. Beim Erhitzen der *Sulfosäure* des *Azophenins* in schwefelsaurer Lösung auf 300° entsteht die *Sulfosäure des Fluorindins*. Durch die Reduction mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinnchlorür wird das Azophenin gespalten in Anilin und eine äufserst zersetzliche *Base*, deren *Salze* sich ebenfalls leicht zersetzen. Die ölige, freie Base absorbirt lebhaft Sauerstoff, wobei neben Isocyanphenyl ein neuer *Farbstoff* entsteht, dessen Base roth ist, während die Salze indigoblau erscheinen. — Bei der Destillation des möglichst reinen, typischen *Indulins*, $C_{18}H_{15}N_3$ [2]), mit Aetzkalk gingen Anilin, Benzol und vorwiegend *Carbazol* über, wonach das *Indulin* ein Diphenylderivat ist.

O. Fischer und E. Hepp[3]) fanden, dafs, entgegen der Ansicht von Witt[4]) und in Uebereinstimmung mit derjenigen von Kimich[5]), bei der Bildung der *Azophenine* und in Folge davon auch bei derjenigen der *Induline* aus *Nitrosoverbindungen* auch

---

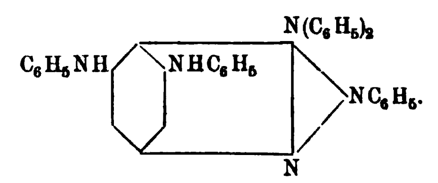
[1]) JB. f. 1884, 839 (Azophenin des p-Toluidins). — [2]) JB. f. 1883, 789. — [3]) Ber. 1887, 2479. — [4]) Siehe die vorstehende Abhandlung. — [5]) JB. f. 1875, 421.

die letzteren an der Reaction theilnehmen. Dies wurde zunächst für das *p-Nitrosodiphenylamin* nachgewiesen, indem dasselbe mit *p-Monobromanilin* ein Tetrabromazophenin giebt, während *m-Oxy-p-nitrosodiphenylamin* ein *Hydrooxyazophenin* und *Monochlor-p-nitrosodiphenylamin* ein *Monochlorazophenin* liefert. Auch *Dibromnitrosophenol* giebt mit freiem und salzsaurem Anilin bei etwa 90° ein *gebromtes Azophenin*. — Das einfachste *Azophenin*, $C_{36}H_{29}N_5$, entsteht schon beim Erwärmen von *Nitrosomonomethyl-* und *-äthylanilin* mit 1 Thl. salzsaurem und 4 bis 5 Thln. freiem *Anilin* auf 80°. Am besten wird es aber durch acht- bis zehnstündiges Erhitzen von p-Nitrosodiphenylamin (100 g) mit salzsaurem Anilin (100 g) und Anilin (500 g) auf dem Wasserbade, successives Waschen mit Wasser, verdünntem und absolutem Alkohol, sowie Umkrystallisiren aus siedendem Toluol dargestellt. Das Product schmolz bei 240°; als Nebenproduct war *p-Amidodiphenylamin* entstanden. Letzteres schmilzt nicht bei 61°, wie Nietzki und Witt[1]) angaben, sondern bei 66 bis 67°. Fischer und Hepp haben aus *p-Nitrosodiphenylamin* und *p-Toluidin* auch das *Azophenin* des p-Toluidins dargestellt, welches Kimich[2]) schon beschrieben hatte. Das Resultat der Analyse entsprach der Formel $C_{40}H_{37}N_5$. — *p-Monochlordiphenylamin* vom Schmelzpunkte 74°, welches aus Amidodiphenylamin nach Sandmeyer's[3]) Methode gewonnen worden war, gab ein schönes *Nitrosoamin* und dieses ein bei 143° schmelzendes *p-Nitroso-p-chlordiphenylamin*. Das letztere liefert mit freiem und salzsaurem Anilin ein bei 230° schmelzendes *Monochlorazophenin*, $C_{36}H_{28}ClN_5$, welches dem gewöhnlichen Azophenin sehr ähnelt, aber etwas leichter in Benzol und Toluol löslich ist. — *Tetrabromazophenin*, $C_{36}H_{25}Br_4N_5$, welches dem Azophenin sehr ähnelt, wird aus *p-Nitrosodiphenylamin* (1 Thl.), *p-Monobromanilin* (4 Thln.) und salzsaurem p-Monobromanilin (1 Thl.) bei Wasserbadtemperatur gebildet. Das aus Xylol oder Toluol umkrystallisirte Product schmolz bei 243° und verhielt sich dem gewöhnlichen Azophenin völlig analog. — Das aus *m-Oxy-p-nitrosodiphenylamin*

---

[1]) JB. f. 1879, 415. — [2]) JB. f. 1875, 422. — [3]) JB. f. 1884, 467.

mit freiem und salzsaurem Anilin entstehende *Hydrooxyazophenin* ist in alkoholischer Natronlauge leicht löslich. — Dieselben nehmen an, dafs sich bei der *Azopheninbildung* aus *p-Nitrosophenol* oder *Nitrosobasen* vom Typus des Nitrosodimethylanilins zunächst *p-Nitrosodiphenylamin* bilde. Das letztere hat sehr wahrscheinlich die Constitution $C_6H_4{=}[-N(H,C_6H_5)-O-N]$ eines Chinonoximderivates. Dem gewöhnlichen *Azophenin* kommt wahrscheinlich die Formel zu:



Durch zweistündiges Erhitzen des Azophenins (2 bis 3 g) mit concentrirter alkoholischer Schwefelammoniumlösung (20 g) und Toluol (10 g) auf 140°, Erkaltenlassen und Zusatz von Ligroïn resultirten weifse, bei 173 bis 174° schmelzende Nadeln von *Dihydroazophenin*, $C_{36}H_{31}N_5$, welche ziemlich schwer in Alkohol, leichter in Chloroform und Toluol, fast nicht in Salzsäure löslich sind. Die Lösungen färben sich allmählich roth und geben wieder Azophenin. Beim längeren Erhitzen des Azophenins (1 Thl.) mit Alkohol (100 Thln.) und Schwefelsäure (5 Thln. von 60° Beaumé) ergiebt sich eine blaue Lösung, welche nach einiger Zeit blau schillernde Nadeln abscheidet. Diese *Verbindung* — $C_{24}H_{19}N_3O_2$ — ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich, wird auch von heifsem Anilin aufgenommen und krystallisirt daraus in silbergrauen, röthlich glänzenden Blättchen. Der Körper wird von concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinartiger Farbe, nicht von siedender, wässeriger, dagegen mit rothgelber Farbe sehr leicht von alkoholischer Natronlauge gelöst. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht daraus ein schön krystallisirendes, farbloses Product. Die blaue, anilinhaltige Mutterlauge von der Verbindung $C_{24}H_{19}N_3O_2$ läfst auf Zusatz von Wasser das Sulfat eines blauen *Farbstoffs* ausfallen. Die freie Base ist roth. — Aus *p-Nitrosodiphenylamin* mit

freiem und salzsaurem Anilin entstehen in alkoholischer Lösung bei 120° zwei *Induline.* Das *Chlorhydrat* des einen ist in Alkohol leicht, das des anderen selbst in heifsem Alkohol kaum löslich. Das letztere ist sehr schön blau gefärbt und krystallisirt in bronceglänzenden Nädelchen. Es ist offenbar identisch mit dem aus Azobenzol und salzsaurem Anilin fast ausschliefslich entstehenden, schön blauen Indulin. Beim Erhitzen von p-Nitrosodiphenylamin mit Anilin (4 Thln.) und salzsaurem Anilin (1 bis 2 Thln.) auf 135 bis 140° resultirt eine sehr ergiebige Indulinschmelze, welche viel blaues *Indulin* und weniger rothstichige Induline (Azodiphenylblau und Nigrosin) enthält. — Reines *Azophenin* liefert mit Anilin (1 Thl.) und salzsaurem Anilin (1 Thl.) bei 140° fast nur das schwer lösliche, blaue Indulin.

O. N. Witt[1]) vertheidigte Seine[2]) früher geäufserten Ansichten über die Bildung des *Azophenins* gegen Fischer und Hepp[3]). Er hält daran fest, dafs bei der Entstehung des Azophenins aus Anilin und *p-Nitrosodiphenylamin* u. s. w. die *Nitrosoverbindungen* nur als Oxydationsmittel wirken und dafs das Azophenin lediglich aus dem Anilin entsteht. Gegen die von Fischer und Hepp für das Azophenin aufgestellte Constitutionsformel sprechen folgende Thatsachen: Der Körper liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid kein Acetylderivat; bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert er viel Anilin. Witt hält die von Ihm geäufserte Meinung aufrecht, dafs das Azophenin wenigstens einmal die Gruppe C_6H_5–N=N enthalte und somit zu den Azokörpern gehöre.

A. Hantzsch und J. H. Weber[4]) haben Verbindungen des *Thiazols* (*Pyridins* der *Thiophenreihe*) dargestellt und beschrieben. — Sie nennen diejenigen Verbindungen *Thiazole,* welche Stickstoff und Schwefel in ringförmiger Bindung mit Kohlenstoff enthalten, die Formel $(CH)_3NS$ besitzen und sich zum Pyridin verhalten, wie Thiophen zum Benzol. Voraussichtlich werden zwei isomere Thiazole existiren, nämlich

---

[1]) Ber. 1887, 2659. — [2]) Dieser JB. S. 1137. — [3]) Siehe die vorstehende Abhandlung. — [4]) Ber. 1887, 3118.

S=[-CH=CH-N=CH-] und S=[-N=CH-CH=CH-]. Das erstere, welches ein Verwandtes des Glyoxalins ist, wird schlechthin als *Thiazol*, das zweite, welches dem Pyrazol verwandt ist, wäre dann als *Isothiazol* zu bezeichnen. Gewisse Condensationsproducte der o-Amidophenole und die aus o-Diaminen hervorgehenden, glyoxalinartigen *Anhydrobasen* können als Derivate von Körpern aufgefaſst werden, welche mit dem Thiazol eine analoge Trias bilden, wie Thiophen mit Pyrrol und Furfuran. Sie werden veranschaulicht durch die folgenden Symbole und Namen:

CH—N, CH, CH, S (*Thiazol*) CH—N, CH, CH, NH (*Imidazol*) CH—N, CH, CH, O (*Oxazol*).

Das *Methenyl-* oder *Carboamidophenol*, C_6H_4=[-N=,-O-]≡CH, wäre hiernach *Benzoxazol*, das *Methenylphenylenamidin*, C_6H_4=[-N=, -NH-]≡CH, *Benzimidazol* u. s. w. Das *Methenylamidophenylmercaptan* von A. W. Hofmann [1]), das *Thiazol* der *Naphtalinreihe*, kann als *Benzolthiazol* angesehen werden, wie dies die beistehende Formel ausdrückt. Im Thiazol, Imidazol und Oxazol wird vorzugsweise das mit dem zwischen dem Stickstoff einerseits und dem Schwefel, der Imidogruppe oder dem Sauerstoff andererseits befindlichen Kohlenstoffatome verbundene Wasserstoffatom substituirt. Die dabei resultirenden, sehr reactionsfähigen Producte bezeichnen Dieselben als *Meso-* oder als *ms-Derivate*. Hiernach wäre das *Phenylenäthenylamidin* als *ms-Methylbenzimidazol*, der *Phenylenharnstoff* als *ms-Amidobenzoxazol*, das *Oxyphenylsenföl*, C_6H_4= [-N=,-S-]≡C(OH) [2]), als *ms-Oxybenzothiazol*, das *Oxalylamidophenylmercaptan* [3]) als *ms-Bis-Benzothiazol* zu bezeichnen u. s. w. — Dieselben besprachen in dieser Abhandlung speciell die *Meso-*

CH, C, N, CH, CH, CH, CH, S

[1]) JB. f. 1880, 409, 627; dieser JB.: Alkohole der arom. Reihe (o-Amidophenylmercaptan); vgl. auch O. Jacobson, daselbst (aus Ber. 20, 1895, o-amidirte aromat. Mercaptane). — [2]) Hofmann, JB. f. 1879, 350; f. 1880, 407. — [3]) JB. f. 1880, 627 (Oxalsäurecondensationsproduct des o-Amidophenylmercaptans).

Derivate des *Thiazols*, welche zum Theil schon lange Zeit bekannt sind, aber bisher noch nicht richtig bezüglich ihrer Constitution aufgefafst worden waren. Alle sogenannten *Rhodanverbindungen ketonartiger* oder *aldehydartiger* Körper, welche das Sulfocyan in α-Stellung zum Carbonyl enthalten, scheinen nämlich in ihrer beständigen Form *ms-Oxythiazolderivate* zu sein. Die ursprüngliche Rhodanverbindung geht in ein Oxythiazol über, wie dies die Symbole veranschaulichen:

```
—CO                  —C——N
  |                    ||   ||
—CH    CN            —C    C(OH)
   \S/                  \S/
```

Das sogenanute *Rhodanpropimin* (*Sulfocyanpropimin*), $C_4H_6N_2S$, von Tscherniac und Norton[1]) verdient nicht diesen Namen und die ihm beigelegte Formel CH_3–CNH–CH_2–SCN, da es eine Amidogruppe enthält. Der Körper ist vielmehr als *ms-Amidomethylthiazol*, S=[–CH=C(CH_3)–N=C(NH_2)–], aufzufassen. Er giebt zwar nicht die Carbylamin- und die Senfölreaction und liefert mit salpetriger Säure statt des zu erwartenden Oxyderivats nur Harze; dagegen zeigen das Verhalten der Base gegen Jodmethyl und Acetanhydrid sowie andere Thatsachen die Richtigkeit jener Auffassung der Substanz als ms-Amidomethylthiazol. Die Base (1 Mol.) liefert mit Jodmethyl (1 Mol.) neben dem schon von Tscherniac und Norton[2]) beschriebenen Jodide des Monomethylderivats in geringer Menge ein sehr schwer lösliches, abnormes Ammoniumjodid (siehe unten). Die Jodide sind durch sehr sorgfältiges Umkrystallisiren von einander zu trennen. Das als Hauptproduct sich ergebende *jodwasserstoffsaure Monomethylamidomethylthiazol*, C_4H_4NS–N(CH_3J)H_2, bildet kaum gefärbte, 1 Mol. Wasser enthaltende Tafeln, welche in lufttrockenem Zustande und bei raschem Erhitzen bei 110°, dagegen in wasserfreiem Zustande bei 164° schmelzen. Das freie *Monomethylamidomethylthiazol* wurde durch Zersetzen des Jodhydrats mit concentrirter Kalilauge, Ausziehen mit Aether u. s. w. als weifse, sehr zer-

---

[1]) JB. f. 1883, 474. — [2]) Daselbst, S. 475 (*Methylsulfocyanpropiminjodhydrat*).

fliefsliche, in Aether mäfsig leicht lösliche, strahlig krystallinische, stark alkalisch reagirende Masse gewonnen. Dieselbe reagirt mit wenig überschüssigem Jodmethyl noch heftiger als das Amidomethylthiazol selbst. Nach Beendigung der Reaction durch Erwärmen resultirt aus der Lösung der Masse in warmem Wasser zunächst ein sehr schwer lösliches „abnormes“ Ammoniumjodid (siehe unten), darauf obiges jodwasserstoffsaure Methylamidomethylthiazol und schliefslich, als am leichtesten lösliches und vorwiegendes Product, das *jodwasserstoffsaure Dimethylamidomethylthiazol*, $C_4H_4NS-N(H)(CH_3)_2J$. Letzteres bildet farblose, sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol lösliche Tafeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Das wasserhaltige Salz schmilzt bei 54°, das wasserfreie bei 155°. Das freie *Dimethylamidomethylthiazol*,

```
CH3—C——N
    ‖   ‖
    CH  C—N(CH3)2,
     \ /
      S
```

erscheint aus Wasser in weifsen Nadeln. Es ist luftbeständig, leichter in Alkohol als in Aether und Wasser löslich, schmilzt bei 96° und fällt, aufser den Oxyden der Schwermetalle, auch Magnesiumoxyd aus seinen Salzen aus. Die Base reagirt mit Jodmethyl erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 100°, wobei *Trimethylamidomethylthiazoliumjodid*, $C_4H_4NS-N(CH_3)_3J$, entsteht. Dieses wird durch Waschen des Rohproductes mit alkoholhaltigem Aether, Lösen in wenig Alkohol und Fällen durch Aether in weifsen Nadeln erhalten. Es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und schmilzt nach dem Trocknen bei 85°. Kalilauge fällt aus der wässerigen Lösung dieses Salzes das Dimethylamidomethylthiazol aus. — Es wurden ferner auch die *Acetylderivate* des *ms-Amidomethylthiazols* studirt. Acetanhydrid (1 Thl.) wirkt auf diese Base sehr heftig ein. Man kocht noch kurze Zeit, läfst erkalten, saugt die sich ergebende Krystallmasse ab und krystallisirt sie aus Wasser um. Danach resultiren leicht in Wasser lösliche, weifse, 6 Mol. Krystallwasser enthaltende, bei 50° schmelzende Nadeln, welche an der Luft unter Verwitterung das *Acetylmonomethylamidomethylthiazol*, $C_4H_4NS-N(CH_3, CO-CH_3)$,

vom Schmelzpunkte 113° liefern. *Dimethylamidomethylthiazol* reagirt nicht mit Acetanhydrid. — Das *Acetylamidomethylthiazol*[1]) giebt mit Alkalien *Salze*, welche in wässeriger Lösung beständig sind. Die *Natriumverbindung*, $(CH_3)C(=CH-S-C=N)-N(Na,COCH_3).8H_2O$, resultirt durch Uebergiefsen des mit Wasser befeuchteten Acetylderivats mit wenig concentrirter Natronlauge, sowie Krystallisiren der Masse aus wenig warmem Wasser in perlmutterglänzenden, stark alkalisch reagirenden Blättern vom Schmelzpunkte 75°. *Acetylmonomethylamidomethylthiazol* giebt keine *Natriumverbindung*. — Das *Dimethylamidomethylthiazol* erzeugt mit Brom nur das *Monobromderivat*, $(CH_3)C=CBr-S-N(CH_3)_2=N$, zu dessen Darstellung man die wässerige Lösung der Base so lange mit Brom versetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht, das alkalisch gemachte Filtrat mit Aether auszieht und dessen Verdunstungsrückstand aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Product bildet glänzende, bei 114° schmelzende Blättchen, die in Wasser sehr schwer löslich und wenig hygroskopisch sind. *Amidomethylthiazol* und *Monomethylamidomethylthiazol* werden durch Brom völlig zerstört. — Was das sogenannte *Rhodanaceton* von Tscherniac und Hellon[2]), die Muttersubstanz der *Thiazole*, anlangt, so hatte das aus dem jedenfalls zunächst entstandenen, aber nicht stabilen Rhodanderivate hervorgegangene isomere *ms-Oxymethylthiazol*, $(CH_3)C=CH-S-C(OH)=N$, vorgelegen. Während Tscherniac und Hellon den Körper nur als ein nicht erstarrendes Oel erhielten, läfst sich derselbe krystallisirt gewinnen, wenn man folgendermafsen verfährt. Man läfst äquivalente Mengen von Rhodanbaryum und Monochloraceton in alkoholischer Lösung auf einander einwirken[2]) und verdunstet das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure, indem man von Zeit zu Zeit das sich ausscheidende Chlorbaryum entfernt, bis die Mutterlauge ein braunschwarzes Oel vorstellt. Nunmehr fügt man so lange Wasser

---

[1]) Das *Acetylderivat* des sogen. *Sulfocyanpropimins* von Tscherniac und Norton (a. a. O.). — [2]) JB. f. 1883, 475.

hinzu, bis das Oel gelöst ist, filtrirt ungelöst gebliebenes schwarzes Harz ab, versetzt das fast farblose Filtrat mit wasserfreier Soda, zieht wiederholt mit Aether aus, verdunstet die getrockneten Auszüge und krystallisirt den Rückstand aus heifsem Wasser um. Das so erhaltene ms-Oxymethylthiazol bildet weifse, bei 98° schmelzende Nädelchen, welche sich in Alkohol, Aether und Wasser ziemlich leicht lösen, neutral reagiren, geruchlos und mit Wasserdampf kaum flüchtig sind. Der Körper reagirt in wässeriger Lösung nicht mit essigsaurem Phenylhydrazin, freiem oder salzsaurem Hydroxylamin. Eine Verbindung mit Natriumdisulfit entstand nicht. — Das *ms-Oxymethylthiazol* liefert mit Aminen, namentlich mit primären, aromatischen Basen *substituirte ms-Monoamidomethylthiazole* von der Formel $(CH_3)C=CH-S-C(NHR)=N$, nach der Gleichung $C_4H_4NS(OH) + NH_2R = H_2O + C_4H_4NS(NHR)$. So entsteht *Anilidomethylthiazol*, $C_4H_4NS(NHC_6H_5)$, schon beim Zusammenbringen von Oxymethylthiazol (1 Mol.) mit *Anilin* (1 Mol.). Man kocht schliefslich noch einige Zeit und krystallisirt die sich ausscheidenden Nadeln aus Alkohol um, wodurch sternförmig gruppirte, bei 117° schmelzende, selbst in heifsem Wasser nur schwer, in Säuren dagegen leicht lösliche Rosetten resultiren. Das analog aus *p-Toluidin* gewonnene *p-Toluidomethylthiazol*, $C_4H_4NS(NHC_7H_7)$, schmilzt bei 125°. *m-Phenylendiamin* (1 Mol.) reagirt mit Oxymethylthiazol (2 Mol.) sehr heftig, so dafs selbst beim Abkühlen ein Theil der Masse verschmiert. Das rasch fest werdende Product ergab durch Ausschütteln mit angesäuertem Wasser, Versetzen dieses Auszuges mit Alkali, Extrahiren desselben mit Aether und wiederholtes Umkrystallisiren des Verdunstungsrückstandes aus Aether die *Verbindung* $C_4H_4NS(NHC_6H_4NH_2)$ in weifsen, bei 152° schmelzenden Krystallen. Diese aromatischen Derivate des ms-Amidomethylthiazols sind sehr indifferente Körper. Das Anilinderivat reagirt mit Jodmethyl erst bei etwa 100° und zwar nur sehr unvollständig. Acetanhydrid wirkt bei 180° noch nicht ein. *Monomethylanilin* scheint mit Oxymethylthiazol nur sehr schwer zu reagiren. — Das oben erwähnte, sehr schwer lösliche,

„abnorme“ Ammoniumjodid, welches bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Amidomethylthiazol in geringer Menge entsteht, bildet glänzende, bei 260° (ungeschmolzen) verkohlende und auch aus stark alkalischer Lösung unverändert auskrystallisirende Nadeln. Es ist ein echtes Ammoniumjodid von der Formel $(C_4H_4NS)_2(CH_3)_2NJ$, welches sich von einem *Imidomethylthiazol*, $(C_4H_4NS)_2NH$, ableitet. — Das Product der Einwirkung von *Schwefelcyanmetallen* auf *Monochloracetessigäther*, der zunächst entstehende *Rhodanacetessigäther*, verwandelt sich, dem Rhodanaceton entsprechend, in *ms-Oxymethylthiazolcarbonsäure-Aethyläther*, $(CH_3)C{=}C(CO_2C_2H_5){-}S{-}C(OH){=}N$, um. Die Ausbeuten sind hier keine guten und es bildet sich stets noch ein zweiter, complicirter zusammengesetzter Körper. Es wurden äquivalente Mengen Chloracetessigäther und Rhodanammonium in alkoholischer Lösung zusammengebracht, die Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, dabei von Zeit zu Zeit der abgeschiedene Salmiak entfernt, der schmierige Rückstand mit Wasser versetzt, mit Aether ausgezogen und der Verdunstungsrückstand des letzteren aus Alkohol umkrystallisirt. Es resultirten weifse, bei 128° schmelzende Blätter der genannten Verbindung. Diese reagirt in verdünnt-alkoholischer, concentrirter Lösung nicht mit essigsaurem Phenylhydrazin. Das zweite *Product* ist in Aether schwer und in Alkohol schwerer als das vorige löslich. Es erscheint aus viel siedendem Alkohol in seideglänzenden, bei 142° schmelzenden Nadeln. Seiner Zusammensetzung, $C_{14}H_{16}O_5N_2S_2$, nach ist dieser Körper aus 2 Mol. des vorigen durch Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden. Wahrscheinlich ist er das *Oxyd*,

$$\begin{array}{ccccccc} & CH_3{-}C{-}N & & N{-}C{-}CH_3 & \\ (C_2H_5)CO_2{-}C & C{-}O{-}C & C{-}CO_2(C_2H_5), \\ & \diagdown S \diagup & & \diagdown S \diagup & \end{array}$$

des *Oxymethylthiazolcarbonsäure-Aethyläthers*.

L. Knorr[1]) hat über die Isomerie der *Pyrazolderivate* aus *Benzoyl*- und *Benzalacetessigäther*, und zwar speciell über die

[1]) Ber. 1887, 1096.

unter Anwendung von *Phenylhydrazin* aus jenen Aethern hervorgehenden [1]) *Carbonsäureäther*, $C_{19}H_{18}N_2O_2$, des *Diphenyl-* [2]) und *Isodiphenylmethylpyrazols* berichtet. Letzteres erhielt Er auch durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf *Benzalaceton*, wobei zuerst, unter Austritt von Wasser, glatt *Phenylhydrazinbenzalaceton*, $C_6H_5-CH=CH-C(CH_3)=N-NH-C_6H_5$, entsteht, welches bei der Destillation 2 Atome Wasserstoff abgiebt und Isodiphenylmethylpyrazol neben dem mit Phenylhydrazinbenzalaceton, $C_6H_5NH-N=C(CH_3)-CH=CH-C_6H_5$, isomeren *Isodiphenylmethylpyrazolin*, $CH_3-C\equiv[=N-N(C_6H_5)-CH(C_6H_5)-CH_2]$, liefert. Das Isodiphenylmethylpyrazol ist zufolge seiner Bildung aus Phenylhydrazinbenzalaceton das *1,5-Diphenyl-3-methylpyrazol*, $C_6H_5-N=[-C(C_6H_5)=CH-C(CH_3)=N-]$. Dem aus Benzoylaceton hervorgehenden *Diphenylmethylpyrazol* kommt die Formel $C_6H_5-N=[-C(CH_3)=CH-C(C_6H_5)=N-]$ des *1,3-Diphenyl-5-methylpyrazols* zu. Dafs beiden Verbindungen der nämliche Benzolkern zu Grunde liegt, ergab sich daraus, dafs *Phenylhydrazin* mit *Acetyl-* und mit *Aethylidenacetessigäther* ein und dasselbe *Phenyldimethylpyrazol*, $C_6H_5-N=[-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=N-]$, resp. zunächst den Carbonsäureäther desselben liefert, welcher durch Verseifung in die Carbonsäure übergeht, die ihrerseits unter Abspaltung von Kohlensäure das Phenyldimethylpyrazol giebt. — Das *Phenylhydrazinbenzalaceton* wurde durch Erwärmen von Phenylhydrazin mit Benzalaceton in alkoholischer Lösung und Umkrystallisiren der ausfallenden gelben Nadeln aus Alkohol erhalten. Es schmilzt bei 156°, ist nicht in Wasser und Alkalien, schwer in Aether und Mineralsäuren, leicht in Eisessig löslich. Bei der Destillation liefert es ein Gemenge von *1,5-Diphenyl-3-methylpyrazol* und *1,5-Diphenyl-3-methylpyrazolin*. Aus dem übergegangenen Oele wurde durch Krystallisiren aus Aether das Diphenylmethylpyrazolin in grofsen, bei 114° schmelzenden Prismen erhalten. Dieser Körper ist eine schwache Base, deren *Salze* durch Wasser zerlegt werden, und gleicht er in den Eigenschaften dem isomeren 1,3-Diphenyl-5-

---

[1]) Knorr und Blank, JB. f. 1885, 1108, 1110. — [2]) Vgl. auch Fischer und Bülow, daselbst, S. 1644.

methylpyrazolin [1]) vom Schmelzpunkte 109°. Die Lösungen der Base zeigen eine blaue Fluorescenz. Saure Oxydationsmittel führen die Base in einen violettrothen, unbeständigen Farbstoff über. Aus den letzten Mutterlaugen von der Pyrazolinverbindung wurde das 1,5-Diphenyl-3-methylpyrazol [2]) durch Lösen des Verdunstungsrückstandes in überschüssiger, starker Schwefelsäure, Erwärmen, Zusatz von Natriumnitrit bis zum Verschwinden der anfangs eintretenden Rothfärbung, Abfiltriren, Fällen mit Wasser, Aufnehmen mit Aether und Destilliren gewonnen. — *1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure-Aethyläther*, $C_6H_5N=[-C(CH_3)=C(CO_2C_2H_5)-C(CH_3)=N-]$, wurde das eine Mal durch Vermischen von *Aethylidenacetessigäther* (30 Thln.) mit *Phenylhydrazin* (20 Thln.) unter guter Kühlung, Aufnehmen des resultirenden dicken Oeles, welches wahrscheinlich den *Phenylhydrazinäthylidenacetessigäther*, $C_6H_5N_2H=C(CH_3)-C(CO_2C_2H_5)=CH-CH_3$, vorstellt, mit Aether und fractionirte Destillation im Vacuum, wobei Wasserstoff austritt, gewonnen. Das Product siedete unter 260 mm Druck bei 286° und erstarrte beim Erkalten zu farblosen Krystallen vom Schmelzpunkte 68 bis 70°. Aus *Acetylacetessigäther* und Phenylhydrazin (je 1 Mol.) entsteht, wenn anfangs sehr sorgfältig gekühlt und später auf dem Wasserbade erwärmt wird, ebenfalls jener Phenyldimethylpyrazolcarbonsäureäther. Dieser ist wenig mit Wasserdämpfen flüchtig, kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich. Beim Kochen desselben mit überschüssiger, alkoholischer Kalilösung, bis sich eine Probe der Flüssigkeit mit Wasser nicht mehr trübt, resultirt die *1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure*, $C_6H_5N=[-C(CH_3)=C(CO_2H)-C(CH_3)=N-]$, deren *Kaliumsalz*, $C_{12}H_{11}N_2O_2K$, beim Erkalten in verfilzten Nadeln auskrystallisirt. Die durch verdünnte Schwefelsäure gefällte Säure erscheint aus starker Essigsäure oder verdünntem Alkohol in hübschen, bei 197° schmelzenden Nadeln. Sie ist kaum in Wasser und verdünnten Säuren, schwer in Aether und Ligroïn, leicht in

---

[1]) Dihydromethyldiphenylpyrazol, JB. f. 1885, 1110. — [2]) Isodiphenylmethylpyrazol, JB. f. 18-5, 1111.

Alkohol, Eisessig und Chloroform löslich. Durch Kohlensäure wird sie aus der alkalischen Lösung gefällt. Das *Ammoniumsalz* zersetzt sich beim Kochen. Das amorphe, unlösliche *Silbersalz*, $C_{12}H_{11}N_2O_2Ag$, liefert beim Erhitzen mit Jodäthyl auf 100° wieder den Aethyläther. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt die Säure in Kohlensäure und *1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol*, $C_6H_5N=[-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=N-]$, ein bei 273° (754 mm Druck, Thermometer ganz im Dampf) siedendes Oel. Dieses ist eine schwache, tertiäre Base, die leicht mit Wasserdampf flüchtig, nicht in Wasser und Alkali, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich ist. Aus den Lösungen in starken Säuren wird sie durch Wasser niedergeschlagen. Das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4.4H_2O$, resultirt durch Digeriren der Base mit Platinchloridlösung und Umkrystallisiren aus wenig Wasser in Prismen vom Zersetzungspunkt 186°. Die Base ist indifferent gegen salpetrige Säure und geht bei der Reduction mit Natrium und Alkohol in 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazolin (siehe unten) über. Das Phenyldimethylpyrazol läfst sich auch durch Erhitzen von *Acetylaceton* mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade und Destilliren der angesäuerten Masse mit Wasserdampf gewinnen. Das *Jodmethylat*, $C_{11}H_{12}N_2.CH_3J$, der Base wurde durch Erhitzen der letzteren mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol auf 110°, Entfärben der rothen Masse durch Kochen mit schwefliger Säure, Verjagen des Methylalkohols, Zusatz von Alkali, Ausziehen mit Chloroform, Verdunsten, Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether erhalten. Es schmilzt unter Zersetzung in die Componenten bei 190°, ist ziemlich leicht in Wasser, schwerer in starkem Alkali löslich. Mit Silberoxyd liefert es in wässeriger Lösung die entsprechende *Ammoniumbase*, deren *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$, sich bei 220° zersetzt. Durch allmähliches Versetzen der kochenden, alkoholischen Lösung des Phenyldimethylpyrazols mit viel überschüssigem Natrium, Verjagen des Alkohols und Destilliren mit Wasserdampf resultirt *1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazolin*, $C_6H_5N=[-CH(CH_3)-CH_2-C(CH_3)=N-]$, welches unter 760 mm Druck gegen 290° (Thermometer ganz

im Dampf) unter schwacher Zersetzung siedet, gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich ist und einen eigenthümlichen, an den Duft halb welker Rosenblätter erinnernden Geruch besitzt. Die Base läfst sich auch durch Mischen von *Aethylidenaceton* (*Crotonsäureketon*) mit überschüssigem *Phenylhydrazin* unter guter Kühlung, Lösen in überschüssiger, starker Schwefelsäure, starke Verdünnung mit Wasser und Destillation mit Wasserdampf darstellen.

L. Balbiano [1]) machte Mittheilungen über einige *Pyrazolderivate*. Wenn *Epichlorhydrin* (10 g) mit *Phenylhydrazin* (24 g) und trockenem Benzol (30 ccm) vier Stunden lang gekocht wird, so scheidet sich salzsaures Phenylhydrazin aus und beim Destilliren, wobei die Temperatur schliefslich auf 140 bis 160° gesteigert wird, erfolgt zuletzt eine ziemlich lebhafte Reaction. Durch Destilliren mit Wasserdampf, Ausziehen des Destillats mit Aether, Ausschütteln dieses Extractes mit salzsäurehaltigem Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Verdunsten ergiebt sich *Phenylpyrazol*, $C_3H_3N_2C_6H_5$, als gelbe, bei 242 bis 244° siedende Flüssigkeit, welche sich nicht in Wasser, dagegen in Alkohol und concentrirter Salzsäure löst. Aus dieser sauren Lösung fällt Wasser den unveränderten Körper, Platinchlorid das *Chloroplatinat*, $(C_9H_8N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$. Letzteres erscheint aus Wasser in gelbrothen Nadeln. Durch Reduciren des Phenylpyrazols in heifser, alkoholischer Lösung mit Natrium, sowie späteren Zusatz von Salzsäure und chromsaurem Kalium ergiebt sich eine schön violette Lösung. Das Phenylpyrazol als tertiäre Base giebt mit Jodäthyl bei 100° ein *Ammoniumjodid*, $C_9H_8N_2 . C_2H_5J$, welches aus Wasser in weifsen, federartig angeordneten Prismen krystallisirt, bei 116 bis 117° schmilzt, schwer in Alkohol und gar nicht in Aether löslich ist. Die Bildung des Phenylpyrazols erfolgt nach Demselben in zwei Phasen, welche durch die Gleichungen $C_3H_5OCl + 2 C_6H_5N_2H_3 = C_3H_5ON_2H_2C_6H_5 + C_6H_5N_2H_3 . HCl$ und $C_3H_5ON_2H_2C_6H_5 + C_6H_5N_2H_3 . HCl = C_6H_5NH_2$

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [4] 3, 1. Sem., 389; Gazz. chim. ital. 17, 176; Chem. Centr. 1887, 567 (Ausz.); Ber. (Ausz.) 1887, 329.

$+ NH_4Cl + H_2O + C_3H_3N_2C_6H_5$ ausgedrückt werden. Das Phenylpyrazol giebt sämmtliche von Knorr[1]) angegebenen Reactionen der Pyrazolderivate. Aus der Bildungsweise des Phenylpyrazols folgert Balbiano, abweichend von Knorr's Auffassung, die Formel –NH–N–CH–CH–CH– für das *Pyrazol*.

L. Knorr und C. Klotz[2]) constatirten, dafs *Benzoylessigäther* (1 Mol.) mit *Phenylhydrazin* (1 Mol.) schon in der Kälte, nach der Gleichung $C_{11}H_{12}O_3 + C_6H_8N_2 = C_{15}H_{12}N_2O + H_2O + C_2H_6O$, unter Bildung von *1,3-Diphenylpyrazolon*, $C_6H_5N=[-CO-CH_2-C(C_6H_5)=N-]$, reagirt. Man bringt die resultirende Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser zum Erstarren und krystallisirt alsdann aus Weingeist um. Das Diphenylpyrazolon schmilzt bei 137°, ist sehr schwer in Wasser, schwer in Aether und Ligroïn, leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol löslich. Es ist zugleich eine Base und eine sehr schwache Säure. Die *Alkalisalze* werden durch Wasser sehr leicht zerlegt und sind in Lösungen nur bei Gegenwart von überschüssigem Alkali existenzfähig. Das *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{12}N_2O.HCl$, erscheint aus heifser Salzsäure in weifsen, in Alkohol leicht löslichen Nädelchen. Das *saure Sulfat*, $C_{15}H_{12}N_2O.H_2SO_4$, wird aus alkoholischer Lösung durch Aether als weifses Krystallpulver vom Zersetzungspunkte 237° gefällt. — Eine alkalische Lösung des Diphenylpyrazolons lieferte mit überschüssigem Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure eine Fällung von *Isonitrosodiphenylpyrazolon*, $C_6H_5-N=[-CO-C(=NOH)-C(C_6H_5)=N-]$, welches aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde und bei 197 bis 200° schmolz. — Beim Vermischen einer Lösung des Diphenylpyrazolons in Eisessig mit einer Lösung von Diazobenzolchlorid unter Kühlung fällt *Diphenylpyrazolonazobenzol*, $C_6H_5-N=[-CO-CH(-N=NC_6H_5)-C(C_6H_5)=N-]$, in orangerothen Flocken ab. Aus Eisessig krystallisirt letzteres in verfilzten Nädelchen vom Schmelzpunkte 170 bis 171°. — *Benzylidendiphenylpyrazolon*, $C_6H_5N=[-CO-C(=CH-C_6H_5)-C(C_6H_5)=N-]$,

---

[1]) Dieser JB.: Säuren der Fettreihe (synthetische Versuche mit dem Acetessigäther). — [2]) Ber. 1887, 2545.

resultirt durch Erhitzen von Diphenylpyrazolon mit überschüssigem *Benzaldehyd* als ein dunkelrothes Krystallpulver und erscheint aus Eisessig in zarten, bei 147° schmelzenden Nädelchen. — *Benzyliden-bis-diphenylpyrazolon*, $\{C_6H_5N{=}[-CO-CH-C(C_6H_5){=}N-]\}_2{=}CH-C_6H_5$, wurde durch Erhitzen von *Benzaldehyd* mit überschüssigem Diphenylpyrazolon, sowie von Benzylidendiphenylpyrazolon mit Phenylhydrazin oder alkoholischem Ammoniak erhalten. Es besitzt einen ausgeprägt basischen Charakter und erscheint aus Alkohol oder Eisessig in farblosen, bei etwa 220° schmelzenden Krystallen. Mit Benzaldehyd erwärmt, geht es in das Benzylidendiphenylpyrazolon über. *Bis-diphenylpyrazolon*, $\{C_6H_5-N{=}[-CO-CH-C(C_6H_5){=}N-]\}_2$, ergiebt sich durch Kochen des Diphenylpyrazolons mit Phenylhydrazin, welches letztere dabei in Anilin und Ammoniak verwandelt wird. Das Product wurde mit Alkohol ausgekocht und wiederholt aus alkalischer Lösung durch Essigsäure wieder abgeschieden. Sein Schmelzpunkt liegt höher als der Siedepunkt der Schwefelsäure. — *Diphenylmethylpyrazolon*, $C_6H_5N{=}[-CO-CH{=}C(C_6H_5)-N(CH_3)-]$, entsteht aus Diphenylpyrazolon mit Jodmethyl und Methylalkohol bei 100°. Man kocht die Masse mit schwefliger Säure, verjagt den Methylalkohol und nimmt das ausgeschiedene Oel mit Aether auf, aus welchem der Körper in weifsen, bei 150° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Derselbe wird schwer von siedendem Wasser, leicht von Alkohol und Eisessig, schwer von Ligroïn aufgenommen. Sein *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{14}N_2O.HCl$, krystallisirt aus einer Lösung der Base in überschüssiger, heifser Salzsäure bei langsamem Erkalten in Blättchen. Durch Wasser wird es zerlegt. Das *Ferrocyanid*, $(C_{16}H_{14}N_2O)_2.H_4Fe(CN)_6$, ist ein weifser, krystallinischer, bei 280° sich zersetzender Niederschlag. Das *Pikrat*, $C_{16}H_{14}N_2O.C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, erscheint aus alkoholischer Flüssigkeit in gelben, bei 170° schmelzenden und bei etwa 220° sich zersetzenden Prismen. Das Diphenylmethylpyrazolon hat nur schwach basischen Charakter. Mit Brom und Chloroform giebt es ein öliges *Bromadditionsproduct*, welches mit Wasser ein *Monobromderivat*, $C_{16}H_{13}N_2OBr$, liefert. Dieses krystallisirt aus Wasser und schmilzt bei 110 bis 120°.

R. Möhlau und C. Hoffmann[1]) machten Mittheilungen über *Unterchlorigsäureester* von *Isonitroso-* oder *Oximidoverbindungen.* — Eine wässerige Lösung von freiem oder salzsaurem *Hydroxylamin* giebt mit einer durch Sättigen von 10procentiger Natronlauge mit Chlor in der Kälte bereiteten Lösung von unterchlorigsaurem Natrium eine lebhafte Entwickelung von Gas, auch wenn vorher stark abgekühlt worden war. Das gebildete Gas enthält Stickstoff und Chlor, wonach Dieselben folgern, dafs sich *Hydroxylamin-Unterchlorigsäureester* gebildet habe, welcher aber sofort nach der Gleichung $2H_2NOCl = N_2 + Cl_2 + 2H_2O$ zerfallen sei. Die gebildeten Mengen von Stickstoff und Chlor entsprachen in der That dieser Gleichung. — *Acetoxim-Unterchlorigsäureester*, $(CH_3)_2C=NOCl$, wurde aus einer kalt gesättigten Lösung von *Acetoxim* und obiger Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, bei starker Kühlung durch Eis, als bläuliches Oel erhalten. Die Verbindung resultirt nur dann farblos, wenn von dem Hypochlorit ein grofser Ueberschufs angewandt wird. Der über Chlorcalcium getrocknete Aether erstarrt in einer Kältemischung aus Schnee und fester Kohlensäure zu farblosen Prismen. Er ist sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Bei schnellem Erhitzen explodirt er, bei vorsichtigem siedet er dagegen unter nur schwacher Zersetzung bei 134° (uncorr.). Der Körper ist relativ beständig. Aus Jodwasserstoff und Chlor setzt er in der Wärme die Halogene in Freiheit. — *Acetaldoxim-Unterchlorigsäureester*, $CH_3-CH=NOCl$, wurde aus *Acetaldoxim* in analoger Weise wie die vorige Verbindung gewonnen. Er bildet eine farblose, intensiv riechende, sehr zersetzliche Flüssigkeit, die fortwährend Salzsäure ausgiebt, aus Jodwasserstoff sofort Jod abscheidet und beim Erhitzen explodirt.

E. Beckmann[2]) hat weiter[3]) über Umlagerungen von *Isonitrosoverbindungen* berichtet. Er hatte früher[4]) gefunden, dafs *Diphenylketoxim* (*Diphenylacetoxim*) mit Phosphorpentachlorid,

---

[1]) Ber. 1887, 1504. — [2]) Ber. 1887, 1507. — [3]) JB. f. 1886, 670. — [4]) Daselbst.

nach der Gleichung $(C_6H_5)_2C{=}N{-}OH + PCl_5 = (C_6H_5,Cl)C{=}NC_6H_5 + HCl + POCl_3$, *Benzanilidimidchlorid* liefert, welches durch Wasser in das dem Ketoxim isomere Benzanilid, $C_6H_5CONHC_6H_5$, verwandelt wird. — Mehrländer hat nun zwei von Beckmann dargestellte *Oxyimidoverbindungen* des *Menthons* mit Phosphorpentachlorid behandelt und aus dem erhaltenen *Imidchloride* mit Wasser vier *Isomere* des *Menthoxims* erhalten. Durch kurzes Erwärmen des Menthoxims mit concentrirter Schwefelsäure auf 100°, sowie Eingiefsen in Wasser resultirte ein Gemenge krystallisirter *Isomerer* des Menthoxims, die den vorigen gleichen. — *Diphenylketoxim* liefert durch kurzes Erhitzen mit mehreren Theilen conc. Schwefelsäure auf 100° und Eingiefsen in Wasser ebenfalls [1]) *Benzanilid*, während bei zu langem Erhitzen Benzoësäure und Anilin resultiren. — *Methylphenylketoxim*, $(CH_3)(C_6H_5){=}C{=}N{-}OH$, giebt durch kurzes Erwärmen mit 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 100°, sowie Eingiefsen in Wasser und Zusatz von Alkali *Acetanilid*, $C_6H_5{-}NH{-}C_2H_3O$, neben Essigsäure und Anilin. — *Benzaldoxim* (2,5 Thle.) gab durch Eintragen in eine gefrorene Mischung von concentrirter Schwefelsäure (10 Thln.) und Wasser (1 Thl.), Schütteln, bis eben Alles zerflossen war, und Giefsen der Lösung auf Eis eine weifse, pulverige Fällung vom Schmelzpunkte 124° — wahrscheinlich Benzamid; vgl. S. 1157 — anstatt des erwarteten Formanilids (Schmelzpunkt 48°). — Auch die *Oxime* von *Diketonen* lassen sich durch Schwefelsäure oder Phosphorpentachlorid umlagern. Günther erhielt durch kurzes Erhitzen des *Dioxims* des *Benzils* mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° eine aus Alkohol in schönen, bei 110° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, während durch die Behandlung mit Phosphorpentachlorid eine in Alkohol schwerer lösliche, bei 121 bis 122° schmelzende Substanz resultirte.

Derselbe [2]) hat gefunden, dafs auch Salzsäure, Essigsäure, Acetanhydrid und Acetylchlorid die obige Umlagerung der *Ketoxime* (*Isonitrosoverbindungen*) bewirken. Hierdurch ist es ermöglicht,

---

[1]) Analog der Umsetzung mit Phosphorchlorid; vgl. JB. f. 1886, 670. — [2]) Ber. 1887, 2580.

auch solche Körper in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen, welche man nicht mit Phosphorpentachlorid oder concentrirter Schwefelsäure behandeln kann. Bei der Anwendung von Salzsäure wird am besten die Substanz (5 Thle.) in 50 Thln. Eisessig gelöst, dem 1 Thl. Acetanhydrid zugefügt worden war, in die Lösung bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas geleitet und die resultirende Flüssigkeit im geschlossenen Rohre mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt. Die Producte sind die gleichen, wie die durch concentrirte Schwefelsäure erzeugten. *Diphenylketoxim* und *Methylphenylketoxim* werden auch schon in der Kälte langsam in *Benz-* resp. *Acetanilid* übergeführt. — *Methylpropylketoxim*, $(CH_3)C(=NOH)-C_3H_7$, wurde aus *Methylpropylketon* und freiem *Hydroxylamin* als farbloses Oel von angenehmem Geruch gewonnen. Bei dreistündigem Erhitzen einer mit Salzsäuregas gesättigten Lösung desselben (2 g) in Eisessig (10 g) und Acetanhydrid (2 g) auf 100° resultirten neben öligen Producten nur Ammoniak und Propylamin, nicht aber Methylamin. Ein ähnliches Resultat ergab sich bei kurzem Erhitzen des Oxims mit 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 100°. — *Diphenyl-* und *Methylphenylketoxim* gehen beim mehrstündigen Erhitzen mit 10 Thln Acetylchlorid auf 100° in geschlossenem Rohre zum grofsen Theil in *Benz-* und *Acetanilid* über. — *Diphenylketoxim* giebt bei zweistündigem Erhitzen mit 10 Thln. Acetanhydrid auf 180° eine tiefer gehende Zersetzung, bei welcher Acetanilid und Benzoësäure neben öligen Körpern auftreten. In Gegenwart von etwas salzsaurem Hydroxylamin und bei vierstündigem Erhitzen auf 150° ist die Umsetzung eine viel glattere. — *Methylphenylketoxim* giebt bei sechsstündigem Erhitzen mit 10 Thln. Acetanhydrid auf 100° fast nur seinen *Acetyläther* vom Schmelzpunkte 55° [1]). Dieser ist unlöslich in kalter Natronlauge und wird aus ätherischer Lösung durch Salzsäuregas nicht gefällt. Bei höherer Temperatur lieferte das Methylphenylketoxim mit Acetanhydrid neben dem Acetyläther nur Harze und ölige Producte. — *Diphenylketoxim* giebt bei zweistündigem Erhitzen mit 10 Thln.

[1]) Meyer und Warrington, dieser JB. S. 1162 (Acetyläther des Acetoxims des Acetophenons).

Eisessig auf 180° Benzanilid, Acetanilid und Benzoësäure. *Methylphenylketoxim* lieferte bei gleicher Behandlung nur ölige Producte.

Derselbe[1]) hat gefunden, dafs die früher[2]) von Ihm aus *Benzaldoxim* mit gefrorener verdünnter Schwefelsäure erhaltene Substanz vom Schmelzpunkt 124° nicht, wie Er damals wähnte, Benzamid, sondern ein neues *Isomeres* des Benzaldoxims ist. Um nicht statt dieses Körpers ölige Producte zu erhalten, müssen die folgenden Vorsichtsmafsregeln beobachtet werden. Das angewandte Benzaldoxim mufs in Alkalilauge völlig löslich sein. Es empfiehlt sich daher, dasselbe eventuell dadurch zu reinigen, dafs man es in Natronlauge löst, die Lösung wiederholt mit Aether auszieht, sodann mit Kohlensäure behandelt und das Oxim mit Aether extrahirt. Der Aether mufs aus dem Oxim sehr sorgfältig entfernt werden. Das neue Isomere des Benzaldoxims ist der sauren Flüssigkeit möglichst rasch zu entziehen, am besten durch Extrahiren mit Aether. Die ätherische Lösung mufs durch Schütteln mit Sodalösung entsäuert werden, wonach sie beim Verdunsten jenes Isomere in Nadeln hinterläfst, die aus Aether umkrystallisirt werden können; sie sind auch in heifsem Wasser löslich. Bei Berührung mit verdünnter Schwefelsäure geht der Körper bald wieder in Benzaldoxim über. Dabei entsteht, in Folge einer weiteren Zersetzung des letzteren, auch Benzaldehyd. Der Uebergang jenes Isomeren in Benzaldoxim erfolgt auch beim Erhitzen des ersteren. Jenes Isomere des Benzaldoxims erscheint aus Aether in garbenartig gruppirten, aus heifsem Wasser in dünnen, verfilzten Nadeln. Der Körper (C_7H_7NO) wird einstweilen als *Isobenzaldoxim* bezeichnet. Wahrscheinlich ist derselbe ein *Polymeres des Benzaldoxims*.

H. v. Pechmann[3]) fand, dafs *Isonitrosoverbindungen* bei gewöhnlicher Temperatur mit *saurem schwefligsaurem Natrium* in der Weise reagiren, dafs ihre Hydroxylgruppe gegen die Sulfogruppe umgetauscht wird, während gleichzeitig ein zweites Molekül Disulfit sich mit dem Producte verbindet. So reagirt

---

[1]) Ber. 1887, 2766. — [2]) Dieser JB. S. 1155. — [3]) Ber. 1887, 2539.

z. B. *Benzaldoxim* nach folgender Gleichung: C_6H_5–CH=N–OH + 2 SO_3NaH = C_6H_5–CH(–SO_3Na)–NH–SO_3Na + H_2O. Das Product, welches als ein *Additionsproduct* von *Natriumdisulfit* mit *benzalimidosulfosaurem Natrium*, C_6H_5–CH=N–SO_3Na, angesehen werden kann, krystallisirt gut und zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Benzaldehyd, schwefelsaures Natrium, schweflige Säure und Ammoniak. — *Nitrosoaceton* reagirt in analoger Weise mit Natriumdisulfit, verbindet sich aber mit 3 Mol. desselben, wie dies die Gleichung ausdrückt: CH_3–CO –CH=NOH + 3 SO_3HNa = CH_3–C(HO, SO_3Na)–CH(SO_3Na) –NH–SO_3Na + H_2O. Dieses Salz wird durch Säuren in der Wärme in schwefelsaures und schwefligsaures Natrium, schwefligsaures Ammonium und Methylglyoxal, CH_3–CO–COH, gespalten. Die Einzelheiten dieser Untersuchungen folgen nachstehend. — Beim Schütteln von reinem *Benzaldoxim* mit 10 Thln. etwa 30 procentiger Natriumdisulfitlösung erwärmte sich die Masse und erstarrte bald zu einem weifsen Krystallbrei. Dieser wurde abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen, sowie wiederholt aus 50 bis 60° warmer, wässeriger Lösung durch vorsichtigen Alkoholzusatz wieder abgeschieden. Das so erhaltene Product (siehe oben) zeigte lufttrocken die Zusammensetzung C_6H_5 –CH(SO_3Na)–NH(SO_3Na) . 3 H_2O. Es stellte weifse Nädelchen vor, die im Exsiccator das Wasser abgeben, sehr leicht in Wasser, nicht in kaltem Alkohol löslich sind und beim Kochen mit Wasser zersetzt werden. Verdünnte Säuren und kohlensaure Alkalien zersetzen den Körper in der Kälte nur langsam, dagegen rasch in der Wärme. — *Acetoxim* und Natriumdisulfit reagiren unter starker Erwärmung. Aus der farblosen Flüssigkeit fällt Alkohol in Gegenwart weniger Tropfen Essigsäure ein langsam krystallinisch erstarrendes Oel. Diese *Verbindung* läfst sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren und wird durch verdünnte Säuren in Aceton, Schwefelsäure, schweflige Säure und Ammoniak gespalten. — In gleicher Weise ergab sich aus *Nitrosoaceton* und Natriumdisulfit ein farbloses, bei anhaltender Kälte erstarrendes Oel. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt diese *Verbindung*, CH_3–C(HO, SO_3Na)CH(SO_3Na)NH(SO_3Na) . 3 H_2O

(siehe oben), in sehr kleinen Nädelchen, welche sehr leicht von Wasser, nicht von Alkohol aufgenommen werden. Bei der Zersetzung der Substanz durch verdünnte Säuren in der Wärme entstehen Schwefelsäure, schweflige Säure, Ammoniak und *Methylglyoxal*. Letzteres wurde seither nur in wässeriger Lösung erhalten. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig, reducirt ammoniakalische Silberlösung, färbt fuchsinschweflige Säure sofort und wird langsam durch Mineralsäuren, schnell durch Alkalien zersetzt. Es vereinigt sich leicht mit Phenylhydrazin und Toluylendiamin. Die *Phenylhydrazinverbindung*, $C_6H_5-N_2H=CH-C(CH_3)=N_2H-C_6H_5$, des Methylglyoxals wurde durch schwaches Erwärmen der wässerigen Lösung des letzteren mit essigsaurem *Phenylhydrazin* als gelber, aus verdünntem Alkohol in gelben, bei 145° schmelzenden Nadeln krystallisirender Niederschlag gewonnen. Dasselbe Product ergiebt sich durch Erhitzen von *Nitrosoaceton* mit überschüssigem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung. — *Benzaldoxim* giebt beim Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung rasch einen Krystallbrei von *Benzalphenylhydrazin*. Auch *Nitrophenol* und *Nitrosodimethylanilin* reagiren lebhaft mit Phenylhydrazin. — Durch Erwärmen jener methylglyoxalhaltigen Lösung mit *Toluylendiamin* in neutraler oder schwach saurer Lösung erhält man das von Hinsberg[1]) beschriebene *Methyltoluchinoxalin*, $CH_3-C_6H_3=[-N=CH-C(CH_3)=N-]$, vom Schmelzpunkt 54° und Siedepunkt 266 bis 268°. Dieses entsteht auch aus Toluylendiamin und *Nitrosoaceton*.

Derselbe[2]) fand, dafs von *aromatischen Isonitrosoverbindungen* nur die *Aldoxime* in obiger Weise mit *Natriumdisulfit* reagiren. — *Nitrosoacetophenon*, $C_6H_5CO-CH=NOH$, löst sich in Disulfitlösung in der Kälte allmählich, in der Wärme schneller auf. Aus dem Filtrate fällt Alkohol in Gegenwart von wenig Eisessig weifse Krystalle, die wahrscheinlich die *Verbindung* von Natriumdisulfit mit einer *Imidosulfosäure*, $C_6H_5CO-CH=N-SO_3H$, vorstellen und beim Kochen (1 Thl.) mit 30procentiger

1) Dieser JB. S. 1057. — 2) Ber. 1887, 2904.

Schwefelsäure (10 Thln.), bis die Masse beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt, *Benzoylformaldehyd*, C_6H_5–CO–COH, liefern. Die ausgeschiedenen weifsen Nadeln werden in Aether aufgenommen, diese Lösung verdunsten lassen und der Rückstand aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Die gewonnenen farblosen Nadeln stellen das *Hydrat*, C_6H_5-CO-$CH(OH)_2$, des Benzoylformaldehyds vor. Dieses schmilzt bei 73°, giebt später Wasser ab, und unter 125 mm Druck destillirt bei etwa 142° der wasserfreie Aldehyd über. Das Hydrat ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, am schwersten in kaltem Wasser und Ligroïn. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung leicht, nicht aber Fehling'sche Lösung, färbt fuchsinschweflige Säure roth, giebt mit Schwefelsäure und Theerbenzol eine braune, allmählich schmutzigviolett werdende Flüssigkeit und wird von Alkalien gelöst, wobei wahrscheinlich Mandelsäure entsteht. Selbst sehr verdünnte, wässerige Lösungen des Aldehyds geben mit Ammoniak einen Niederschlag von *Phenyltoluchinoxalin* (Schmelzpunkt 135° [1]).

V. Meyer und A. W. Warrington[2]) haben weiter[3]) über *Acetoxime* berichtet, und zwar speciell über das Verhalten von *Dipropyl-* und *Diisopropylacetoxim* gegen Acetylchlorid. Zur Darstellung des Dipropylacetoxims, $(CH_3–CH_2–CH_2)_2=C=N(OH)$, wird Dipropylketon (erhalten durch Destillation von buttersaurem Calcium) einen oder zwei Tage lang mit alkalischer Hydroxylaminlösung gekocht. Das gewonnene Dipropylacetoxim bildet eine farblose, bei 190 bis 195° siedende Flüssigkeit von starkem und charakteristischem Geruche, die in einer Kältemischung aus Eis und Salz nicht erstarrt. Das Acetoxim wurde mit überschüssigem Acetylchlorid erwärmt, sodann in kaltes Wasser gegossen, die Flüssigkeit mit Aether ausgezogen und des letzteren Verdunstungsrückstand über Schwefelsäure getrocknet. Der so gewonnene Körper stellte den *Acetyläther*, $C_3H_7–C(=N–O–C_2H_3O)C_3H_7$, vor. — *Diisopropylacetoxim*, $[(CH_3)_2=CH]_2=C=N–OH$, wurde analog

---

[1]) Hinsberg, dieser JB. S. 1059. — [2]) Ber. 1887, 500; Chem. Soc. J. 51, 683. — [3]) JB. f. 1886, 784.

dem Dipropylacetoxim aus Diisopropylketon (aus isobuttersaurem Calcium) erhalten. Es bildet ein farbloses Oel von starkem und charakteristischem, nicht unangenehmem Geruche und vom Siedepunkt 181 bis 185°, welches in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt und dann bei + 6 bis + 8° wieder schmilzt. Trägt man dies Oxim sehr vorsichtig — um Explosionen zu vermeiden — in sehr viel Acetylchlorid ein und giefst sodann auf Eis, so resultirt ein dem oben beschriebenen sehr ähnliches *Acetylderivat.* Wird dagegen, statt in Wasser zu giefsen, das überschüssige Chloracetyl im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so ist das Acetylderivat verschwunden. Die Lösung des Productes in Wasser giebt in der Wärme mit Alkalien ein braunes, betäubend alkaloïdartig riechendes Oel, welches bei längerem Stehen der Hauptmenge nach in geruchlose Krystalle übergeht. Letztere bildeten nach dem Umkrystallisiren aus warmem Wasser farblose, sehr leicht in Alkohol und Aether lösliche, sehr leicht flüchtige Nadeln vom Schmelzpunkte 102° und vom Siedepunkte 210° (unzersetzt). Die Zusammensetzung und die Molekulargröfse dieses Körpers war die gleiche, wie diejenige des Diisopropylacetoxims. Ein Chlorhydrat, Sulfat, Chloroplatinat oder ein anderes *Salz* dieser neuen *Base* liefs sich nicht erhalten, ebenso wenig ein *Nitrosoderivat.* Beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck liefert die Base glatt Isobuttersäure und Isopropylamin, wonach jene neue Base als das *Isopropylamid*, $(CH_3)_2CH$ $-CO-NH-CH(CH_3)_2$, der *Isobuttersäure* aufzufassen ist. Dem entsprechend resultirt die Base auch ganz glatt durch Reaction von *Isopropylamin* auf *Isobutyrylchlorid* in ätherischer Lösung. Das *Isopropylamin* liefs sich durch Reduction des *Dimethylacetoxims*, $CH_3-C(NOH)CH_3$, mit 2,5procentigem Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung bequem darstellen. — Die *Acetoxime* mit tertiären Wasserstoffatomen geben im Allgemeinen die hier beschriebenen Reactionen, so das *Isopropylmethylacetoxim*, $(CH_3)_2CH-C(NOH)CH_3$, und das *Isopropylphenylacetoxim*, $(CH_3)_2CH-C(NOH)C_6H_5$, welche statt der zu erwartenden Acetyläther, oder neben diesen, Körper von basischem Charakter

liefern. — Das Isopropylphenylacetoxim erhielt Rattner aus Ligroïn in Blättchen vom Schmelzpunkte 58°. Dasselbe reagirt sehr heftig mit überschüssigem Acetylchlorid. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht damit aufser viel Harz eine kleine Menge basischer Krystalle vom Schmelzpunkte 115°; bei Abkühlung des Acetylchlorids resultirt ein Gemisch des Acetyläthers mit unverändertem Acetoxim. — Die *Acetoxime* des *Benzophenons*, $C_6H_5-C(NOH)C_6H_5$, und *Acetophenons*, $C_6H_5C(NOH)CH_3$, werden durch Chloracetyl einfach in *Acetyläther* verwandelt. Den ersteren Acetyläther hat Spiegler[1]) schon vor längerer Zeit dargestellt. Der letztere wurde von Rattner aus Ligroïn in Krystallen vom Schmelzpunkt 53° gewonnen.

H. Goldschmidt[2]) hat auch *Aldoxime* und *Acetoxime* der Fettreihe durch Reduction mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung[3]) in *primäre Amine* übergeführt. So stellte Er aus *Acetoxim*, $(CH_3)_2C{=}NOH$, das *Isopropylamin*, $C_3H_7NH_2$, aus *Oenanthaldoxim*[4]) das *Heptylamin*, $C_7H_{15}NH_2$, aus *Aethylaldoxim* das *Aethylamin*, $C_2H_5NH_2$, dar. — Von *aromatischen Oximen* hat Er weiter[3]) das *Salicylaldoxim*[5]) in *Salicylamin*, $C_6H_4(OH)_{[1]}CH_2NH_{2[2]}$, übergeführt. Bisweilen läfst sich die Reduction vortheilhafter mit Zinkstaub und Essigsäure bewirken. — *Furfuraldoxim*[6]), welches Er durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Furfurol mit freiem Hydroxylamin darstellte, schmolz bei 89°[6]). Als dasselbe (5 g) in alkoholischer Lösung bei 30° mit 2½ procentigem Natriumamalgam (170 g) und Eisessig (14 g) reducirt, darauf die verdünnte und mit Aether ausgezogene Flüssigkeit alkalisch gemacht wurde, schied sich *Furfurylamin*, $C_4H_3O{-}CH_2NH_2$, ab, welches mit Aether aufgenommen und aus der mit Potasche getrockneten Lösung durch Verdunsten als farblose, stark basisch riechende, in Wasser lösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 143° (730 mm Druck) gewonnen wurde. Aus der ätherischen Lösung der Base fällte Salzsäuregas das *Chlorhydrat*, $C_4H_3O{-}CH_2{-}NH_2.HCl$, als weifse, krystallinische Masse, welche

---

[1]) JB. f. 1884, 845 (*Diphenylacetoxim-Acetyläther*). — [2]) Ber. 1887, 728. — [3]) Vgl. JB. f. 1886, 1092. — [4]) JB. f. 1883, 634 f. — [5]) Daselbst, 1052. — [6]) Odernheimer, daselbst, 957.

aus Wasser in farblosen Nadeln krystallisirte. Das *Chloroplatinat*, $(C_4H_3O{-}CH_2{-}NH_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, stellte goldgelbe Blättchen vor.

A. Béhal[1]) hat *Caprylaldoxim*, $C_8H_{17}NO$, und *Methylhexylacetoxim*, $C_8H_{17}NO$, aus Caprylaldehyd resp. Methylhexylketon mit Hülfe von Hydroxylamin dargestellt. Die beiden Körper glichen einander im Aussehen, siedeten aber beziehungsweise bei 121 bis 123° und 116 bis 117°. Bei der Darstellung der Oxime wurde salzsaures Hydroxylamin (5 g) in möglichst wenig Wasser gelöst, eine Lösung von Caprylaldehyd resp. Methylhexylketon (5 g) in 90 procentigem Alkohol (60 ccm), sowie Natriumdicarbonat (5 g) hinzugefügt und 12 Stunden hindurch gekocht. Durch Verdampfen, Trocknen der ausgeschiedenen Oele über Chlorcalcium und Destilliren derselben ergaben sich die beiden Verbindungen als Oele von aromatischem Geruche, welche in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht erstarrten. Die Körper sind specifisch leichter als Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich.

N. Zelinsky[2]) stellte *Benzylidenacetoxim*, $CH_3{-}C(=NOH){-}CH{=}CH{-}C_6H_5$, durch Zusatz einer Lösung von 3 Mol. Aetznatron in wenig verdünntem Alkohol zu einer gleichen Lösung der äquivalenten Menge salzsaurem Hydroxylamin, Hinzufügen einer alkoholischen Lösung von 2 Mol. Benzylidenaceton und mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade dar. Beim Erkalten schied sich das Acetoxim ab, welches nach dem Umkrystallisiren aus heifsem, 60 procentigem Alkohol bei 115 bis 116° schmolz. Das *Bromadditionsproduct* schmilzt nach dem Krystallisiren aus heifsem Schwefelkohlenstoff bei 144 bis 145° unter Zersetzung. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Acetoxim entsteht dessen *Acetylderivat*, $CH_3{-}C(=NOC_2H_3O){-}CH{=}CH{-}C_6H_5$, welches nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 90 bis 91° schmilzt. Phosphorsäureanhydrid bewirkte beim Erhitzen mit dem Acetoxim eine plötzliche Verkohlung, bei welcher geringe Mengen eines *basischen Oeles* auftraten, das noch zu untersuchen bleibt. Durch sehr langsames Eintragen des Acetoxims in überschüssiges,

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 47, 163. — [2]) Ber. 1887, 922.

gut gekühltes Phosphoroxychlorid, wobei eine heftige Reaction eintrat, Zusatz von Wasser, Ausziehen mit Aether und Versetzen der rückständigen wässerigen Lösung mit Aetzkali wurde ein *basisches Oel* erhalten, welches nach dem Extrahiren mit Aether und Stehenlassen im Vacuum gummiartig erstarrte und Stickstoff enthielt. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich das Acetoxim unter Bildung von Ammoniak, während es unter nur 100 mm Druck bei 220° fast unzersetzt siedet.

R. Nietzki und Fr. Kehrmann[1]) erhielten *Chinondioxim*, $C_6H_4(NOH)_{2[1,4]}$, durch Lösen von 2 Thln. *Hydrochinon* in möglichst wenig kaltem Wasser, Zusatz von 4 Thln. *salzsaurem Hydroxylamin* und 1 Thl. concentrirter Salzsäure, sowie zwölfstündiges Stehenlassen in feinen, fast farblosen Nadeln. Diese lösten sich in verdünntem Ammoniak mit grünlichgelber Farbe unverändert auf. Schon Kohlensäure fällte das Dioxim theilweise wieder aus. Es war aber zum Theil in Nitrophenol übergegangen. Das Dioxim löst sich leicht in heifsem Wasser, aber nur unter theilweiser Zersetzung. Beim Erhitzen beginnt es bei 240° sich zu bräunen und zu zersetzen. Zinnchlorür und Salzsäure führen den Körper in p-Phenylendiamin über. Eine Lösung des Chinondioxims läfst auf Zusatz von Ferricyankalium sofort das goldgelbe, in allen indifferenten Lösungsmitteln schwer lösliche *p-Dinitrosobenzol*, $C_6H_4N_2O_2$, ausfallen, welches bei gelindem Erwärmen mit rauchender Salpetersäure in p-Dinitrobenzol (Schmelzpunkt 171°) übergeht. Das p-Dinitrosobenzol sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen theilweise unzersetzt, ist etwas mit Wasserdämpfen flüchtig und zersetzt sich bei raschem Erhitzen unter schwacher Verpuffung. Beim Kochen mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin geht es unter starker Gasentwickelung in das Chinondioxim über. Letzteres resultirt auch, wenn man *Chinon* oder Nitrosophenol in kalter, wässeriger, etwas saurer Lösung mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin behandelt.

J. Sutkowski[2]) hat das *Oxim* des *p-Xylochinons* dargestellt. Das Chinon bereitete Er aus Pseudocumidin nach der

---

[1]) Ber. 1887, 613. — [2]) Daselbst, S. 977.

Methode von **Nölting** und **Baumann**[1]). Die Ausbeute betrug etwa 48 Proc. vom angewendeten Pseudocumidin. Zur Darstellung des *p-Xylochinonmonooxims*, $C_6H_2(CH_3)_{2[1,4]}O_{[2]}NOH_{[5]}$, wurde das Chinon (10 g) in 80 procentigem Alkohol (300 ccm) gelöst, mit salzsaurem Hydroxylamin (5 g) versetzt und zwei Stunden lang unter Rückflufs gekocht. Nach mehrstündigem Stehen wurde von etwas abgeschiedenem Dioxim (siehe unten) abfiltrirt und die Flüssigkeit auf ein Viertel ihres Volums eingedampft, worauf sich das Monooxim ausschied. Die Verbindung erscheint aus Alkohol in gelblichen, bei 168° schmelzenden Nädelchen, die nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. Aus der tief orangerothen Lösung in Alkalien fällt Essigsäure die Substanz unverändert wieder aus. Das in gleicher Weise, aber unter Anwendung von 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin entstehende *p-Xylochinondioxim*, $C_6H_2(CH_3)_{2[1,4]}(NOH)_{2[2,5]}$, scheidet sich direct aus der Reactionsflüssigkeit ab. Es wurde aus Eisessig umkrystallisirt. Die reine Verbindung schmilzt bei etwa 272°, ist nicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol, Eisessig und Benzol löslich. Aus der gelben Lösung in Alkalilaugen wird sie durch Salzsäure unverändert wieder ausgefällt. *Diacetyl-p-xylochinondioxim*, $C_6H_2(CH_3)_2(NOC_2H_3O)_2$, resultirt leicht durch Kochen des Dioxims mit essigsaurem Natrium und Acetanhydrid. Es scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit in Krystallen aus und erscheint aus Eisessig in kleinen, gelben, bei 170° schmelzenden Prismen, die in verdünnten Alkalien unlöslich sind, aber in der Hitze davon in das Dioxim zurück verwandelt werden. — *Salzsaures p-Monoamidoxylenol*, $C_6H_2(CH_3)_{2[1,4]}(OH)_{[2]}NH_{2[5]}.HCl$, ergiebt sich durch Reduction des Monooxims mit Zinn und rauchender Salzsäure, Ausfällen des letzteren mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen und Erkaltenlassen in kleinen Nadeln. Das freie *p-Monoamidoxylenol*, $C_8H_{11}NO$, erhält man aus Alkohol in silberglänzenden, bei 242° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen. — *Salzsaures Diamidoxylol*, $C_6H_2(CH_3)_{2[1,4]}(NH_2.HCl)_{2[1,5]}$, wurde analog dem p-Amidoxylenol aus dem Dioxim

[1]) JB. f. 1885, 1660.

gewonnen. Es bildet weiſse, in Wasser und heiſsem Alkohol lösliche Blättchen. Das freie *Diamidoxylol*, $C_8H_{12}N_2$, stellt bei 142° unter Zersetzung schmelzende Blättchen vor. — Wenn man 4 Thle. *p-Amidoxylenol* mit 50 Thln. warmem Eisessig und einer siedenden, concentrirten Lösung von 1 Thl. Chloranil in Eisessig 24 Stunden stehen läſst, so scheidet sich Tetrachlorhydrochinon aus und das Filtrat giebt mit vielem Wasser und etwas Ammoniak eine Fällung eines blauvioletten *Farbstoffs*, $C_{24}H_{26}N_2O_3$, der nicht in Wasser, dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton, sowie mit rein blauer Farbe in Alkalien und mit grünblauer in concentrirter Schwefelsäure löslich ist. Dem Farbstoffe kommt wahrscheinlich die Formel $N\equiv[-C_6H(CH_3)_2(NH_2)(OH), -C_6H_2(CH_3)_2O-O-(CH_3)_2C_6H_2-]$ zu. Beim Kochen mit Chromsäurelösung giebt derselbe viel p-Xylochinon.

H. Goldschmidt[1]) machte Mittheilungen über Abkömmlinge des *Campheroxims*[2]). Er hält die von Ihm[3]) aufgestellten Formeln für das *Anhydrid*, $C_9H_{15}CN$, des *Campheroxims* (*Nitril* der *Campholensäure*), für das *Isocampheroxim*, $C_9H_{15}CONH_2$, die *Campholensäure*, $C_9H_{15}CO_2H$, und das *Camphylamin*, $C_9H_{15}CH_2NH_2$, gegenüber den von Leuckart[4]) geäuſserten Ansichten aufrecht. Daſs in der Campholensäure thatsächlich eine Carboxylgruppe enthalten ist, zeigt der Umstand, daſs Zürrer jetzt[5]) durch trockene Destillation des Calciumsalzes statt des Ketons, $(C_9H_{15})_2CO$, welches nach der von Leuckart[4]) für die Säure angenommenen Formel $C_8H_{14}=[-CH(OH)-CO-]$ zu erwarten gewesen wäre, Kohlenwasserstoffe erhalten hat. Von letzteren destillirte die Hauptmenge zwischen 130 und 140°. Diese Fraction zeigte die Zusammensetzung eines *Kohlenwasserstoffs* C_9H_{16}. Wahrscheinlich lag *Campholen* vor, welches nach der Gleichung $C_9H_{15}CO_2H = C_9H_{16} + CO_2$ entstanden sein würde. Die von Leuckart[4]) wahrgenommene Bildung des *Anhydrids* aus dem *Campheroxim* durch die Einwirkung heiſser, verdünnter Säuren hat Gold-

---

[1]) Ber. 1887, 483. — [2]) JB. f. 1883, 630 f. — [3]) JB. f. 1884, 1064; f. 1885, 911, 1695. — [4]) Dieser JB. S. 932. — [5]) Vgl. dagegen Zürrer, JB. f. 1885, 1525.

schmidt schon vor längerer Zeit beobachtet. Nach Schulhof geht diese Umwandlung besonders glatt vor sich, wenn man über geschmolzenes Campheroxim Salzsäuregas leitet. Für das *Nitril* der *Campholensäure* oder *Anhydrid* des *Campheroxims*, sowie die von diesem sich ableitenden Verbindungen: *Isocampheroxim*, *Campholensäure* und *Camphylamin* ergeben sich die Formeln $C_8H_{13}\equiv[=CH_2, -CN]$, $C_8H_{13}\equiv[=CH_2, -CONH_2]$, $C_8H_{13}\equiv[=CH_2, -CO_2H]$ und $C_8H_{13}\equiv[=CH_2, -CH_2NH_2]$. — Derselbe und Schulhof haben aus dem *Camphylamin* [1]) jetzt auch den *Camphylalkohol*, $C_8H_{13}\equiv[=CH_2, -CH_2OH]$, gewonnen, dessen Untersuchung noch aussteht.

Nach C. Hoffmann [2]) entsteht *Aethenylamidoxim* [3]) beim Stehenlassen einer wässerigen Lösung von *Acetamid* und *Hydroxylamin* oder dessen Chlorhydrat bei gewöhnlicher Temperatur. Die resultirende Flüssigkeit giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung und zersetzt sich heftig beim Erhitzen. Fehling'sche Lösung wird davon nicht mehr reducirt, sondern diese erzeugt einen grünen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_2H_5N_2O-Cu-OH$. Das entstandene Aethenylamidoxim oder ein Salz desselben liefs sich übrigens nicht isoliren.

H. Wolff's [4]) Untersuchungen über *Phenylallenylamidoxim* sind auch an anderer Stelle [5]) veröffentlicht worden. Nachzutragen ist Folgendes: Bei der Darstellung des *Zimmtsäurenitrils* nach der Methode von Krüfs [6]) geschah die Reinigung des Productes durch Abfiltriren von Zimmtsäure und deren Anhydrid, Uebergiefsen der abgesaugten Flüssigkeit mit heifsem Wasser, Decantiren, sowie wiederholtes Ausschütteln mit Ligroïn, und zwar sowohl in Gegenwart von Säure als von Alkali. Das so gewonnene Nitril bildete ein hellgelbes, stark das Licht brechendes Oel, welches bei 255 bis 256° zu sieden begann. — Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem *Phenylallenylamidoxim-Aethyläther* [4]) mit Natriumnitrit unter starker Abkühlung wird Stickstoff frei. Wahrscheinlich entsteht dabei *Phenylallenyl-*

---

[1]) JB. f. 1885, 911. — [2]) Ber. 1887, 2204. — [3]) JB. f. 1884, 603. — [4]) JB. f. 1886, 1104. — [5]) Chem. Centr. 1887, 657 (Ausz.). — [6]) JB. f. 1884, 486.

äthoximnitrit, $C_6H_5-C_2H_2-C(=NOC_2H_5, -O-NO)$. Das Product ist sehr leicht zersetzlich, verpufft schwach bei schnellem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, schmilzt bei 61° und färbt Jodzink-Stärkelösung blau. Die Reduction der Verbindung gab kein brauchbares Resultat. Eine Lösung jenes Aethyläthers in überschüssiger Salzsäure liefert mit Natriumnitrit, unter Entwickelung von Stickstoff, das ölige *Phenylallenyläthoximchlorid*, $C_6H_5-C_2H_2-C(=NOC_2H_5)Cl$. Dieses wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen und giebt mit Brom das *Phenyldibrompropenyläthoximchlorid*, $C_6H_5-C_2H_2Br_2-C(=NOC_2H_5)Cl$. Beim Uebergiefsen des trockenen Amidoximäthyläthers mit Carbanil entsteht *Phenylallenylphenyluramidoximäthyläther*, $C_6H_5-C_2H_2-C\equiv[=NOC_2H_5, -NHCONHC_6H_5]$, vom Schmelzpunkte 155 bis 156°. Durch die schwerer erfolgende Einwirkung von Carbanil auf das Amidoxim selbst resultirt das bei 158 bis 159° schmelzende *Phenylallenylphenyluramidoxim*, $C_6H_5-C_2H_2-C\equiv[=NOH, -NHCONHC_6H_5]$, und in Gegenwart von Feuchtigkeit auch Diphenylharnstoff. Das salzsaure Salz des Amidoxims liefert in wässeriger Lösung mit Kaliumcyanat das *Phenylallenyluramidoxim*, $C_6N_5-C_2H_2C\equiv[=NOH, -NHCONH_2]$, vom Schmelzpunkte 158 bis 159°, welches mit Säuren *Salze* giebt. Concentrirte Säuren und Alkalien spalten den Körper in der Kälte, die verdünnten Reagentien in der Hitze in Cyansäure und das Amidoxim. Aus einer Lösung des letzteren in Benzol fällt Chlorkohlensäureäthyläther sofort salzsaures Phenylallenylamidoxim, während *Phenylallenylamidoximkohlensäure-Aethyläther*, $C_6H_5-C_2H_2C\equiv[-NH_2, =NO-CO_2C_2H_5]$, in Lösung bleibt. Letzterer schmilzt bei 101° und liefert beim Erhitzen für sich oder mit Alkalilauge *Phenylallenylimidoximcarbonyl*, $C_6H_5-C_2H_2-C\equiv[=NO-, -NH-]=CO$, vom Schmelzpunkte 199 bis 200°. Als versucht wurde, durch Wasserabspaltung vom Amidoxim aus zu einem *Amidochinolin* zu gelangen, resultirte ein bei 23° schmelzender Körper, den Derselbe für *Diphenylallenylazoxim*, $C_6H_5-C_2H_2-C\equiv[=NO-, -N=]\equiv C-C_2H_2-C_6H_5$, hält.

E. Richter[1]) bemerkte mit Rücksicht auf Angaben Ek-

---

[1]) Ber. 1887, 227.

strand's[1]) über die Umwandlung von *α-* und *β-Naphtonitril* in die entsprechenden *Naphtenylamidoxime* (*Naphtamidoxime*), $C_{10}H_7C$ (=NOH)NH_2, dafs auch Er sämmtliche hierher gehörige, von Ekstrand beschriebene Verbindungen dargestellt habe, aufser dem *α*-Naphtoyl-*α*-naphtamidoxim (*α*-Naphtoylnaphtenylamidoxim) und dem *β*-Naphtenylazoximnaphtenyl (*β*-Naphtazoxim). Die Beobachtungen Desselben stimmten im Allgemeinen mit denen Ekstrand's überein. Bei der Darstellung der Verbindungen wurden indessen häufig abweichende Bedingungen innegehalten. So geschah beispielsweise die Digestion der Naphtonitrile mit Hydroxylamin (siehe bei Ekstrand) in Druckflaschen bei 80 bis 90°. Die *Azoxime* wurden durch längeres Erhitzen der *Acetylderivate* der *Amidoxime* mit Wasser gewonnen. — Das *β-Naphtenylazoximäthenyl* (*β-Naphtazoximäthenyl*[1]) schmolz nicht bei 87°, sondern bei 85°. Von *β*-*Naphtenylamidoxim* wurden folgende Derivate dargestellt: Das *Benzoylderivat* (Schmelzpunkt 179°) und das *Acetylderivat* (Schmelzpunkt 154°), der *Aethyläther* (Schmelzpunkt 74 bis 75°) und das *Aethyliden-β-naphtenylamidoxim* (Schmelzpunkt 121 bis 122°). — Vom *α-Naphtenylamidoxim* stellte Richter das *Acetylderivat* vom Schmelzpunkt 129° dar.

H. v. Pechmann[2]) hat das *Glutazin*[3]) weiter untersucht, für welches Er die damals aufgestellte Formel NH=C=[–CH_2 –CO–NH–CO–CH_2–] bestätigt. — Eine durch Einstellen in Wasser abgekühlte, zweckmäfsig mit Salz- oder Salpetersäure angesäuerte Lösung von Glutazin absorbirt salpetrige Säure unter Abscheidung eines rothgelben Körpers, der bald wieder in Lösung geht. Wird nach genügend langem Einleiten die gelbe Flüssigkeit stehen gelassen, so setzt sie gelbe Blättchen oder Nadeln ab, die gewöhnlich ein Gemenge mehrerer Körper vorstellen und durch wiederholtes Umkrystallisiren zwei Nitroderivate des Glutazins ergeben. Das eine ist ein *Mononitroglutazin*, $C_5H_5(NO_2)N_2O_2$; es resultirt aus Wasser in orangegelben

[1]) Dieser JB.: aromatische Säuren (Naphtoësäuren). — [2]) Ber. 1887, 2655. — [3]) JB. f. 1886, 748 ff. (Stokes und v. Pechmann, aus *β*-Oxyamidoglutaminsäureäther; Einwirkung von Ammoniak auf Acetondicarbonsäureäthyläther, Synthese von Pyridinderivaten.)

Blättchen, welche sich bei 170 bis 180° zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Das andere, welches ein *Dinitroglutazin*, $C_5H_4(NO_2)_2N_2O_2$, ist, erscheint aus Wasser in gelben Blättchen, die sich in der Hitze ebenfalls zersetzen, ohne zu schmelzen. Bei der Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub liefern beide Körper farblose Lösungen, welche an der Luft roth werden. Beim Erwärmen mit Alkalien entwickeln beide Nitroderivate Ammoniak und liefern schwer lösliche Alkalisalze, die in verfilzten, schwefelgelben Nadeln krystallisiren und beim Erhitzen explodiren. — Löst man Glutazin (1 Thl.) in möglichst wenig Natronlauge, fügt Natriumnitrit (1 Thl.) hinzu, verdünnt mit Wasser (bis auf 30 Thle.) und gieſst das Ganze rasch in eine Mischung von Eisessig (5 Thln.) und Wasser (30 Thln.), so ergiebt sich ein orangegelber Brei, der anfangs grau ist und später matt rothviolett wird. Die durch Absaugen und Waschen gewonnenen rothvioletten Nadeln sind krystallwasserhaltig und haben nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $C_5H_3NaN_4O_5$. Die Lösung dieses *Salzes* giebt mit den Salzen der alkalischen Erden und der Schwermetalle meistens gelbe, schwer lösliche, krystallinische Niederschläge. Säuren fällen daraus grüngelbe Nadeln, verdünnte Schwefelsäure spaltet in der Wärme salpetrige Säure ab; auch zeigt das Salz die Liebermann'sche Reaction der Nitrosamine. Beim Erwärmen dieses Salzes in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Natriumnitrit scheidet sich das *Natriumsalz*, $C_5H_2NaN_5O_7$, eines *Dinitronitrosoamins*, $C_5H_3(NO_2)_2(NO)N_2O_2$, als schweres, meistens zinnoberrothes Krystallpulver ab. Dieses Salz ist schwer in Wasser, leicht in Alkalien löslich und giebt mit Metallsalzen gelbe Niederschläge, darunter das *Calciumsalz*, $(C_5N_5O_7)_2Ca_3$. Das Natriumsalz scheidet beim Erwärmen mit verdünnten Säuren salpetrige Säure aus. Die beiden letzteren Producte geben mit Zink und Essigsäure farblose, an der Luft roth werdende Lösungen. Beide Körper sind *Nitrosoamine*. — *Dibenzoylglutazin*, $C_5H_4N_2(C_7H_5O)_2O_2$, erhielt Derselbe durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen von Glutazin mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbade, Waschen des Rohproductes mit Wasser und Sodalösung, sowie

mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedender Essigsäure in bräunlichen, bei 215 bis 216° schmelzenden, nicht in Wasser und Alkalien, schwer in Alkohol löslichen Blättchen.

Folgende Nachträge zu den *Diazo-* und *Azoverbindungen* sind leider an dieser Stelle einzuschalten, da die Einstellung an den richtigen Platz nicht mehr möglich war. (*F.*)

F. R. Japp und F. Klingemann [1]) machten Mittheilungen über *gemischte Azoverbindungen*. Die *Benzol-α-azopropionsäure* [2]) erkannten Sie als thatsächlich [2]) identisch mit der *Phenylhydrazinbrenztraubensäure* von E. Fischer und Jourdan [3]). — Japp und Klingemann haben weiter gezeigt, daſs diejenigen *gemischten Azoverbindungen*, welche durch Einwirkung von *Diazosalzen* auf Verbindungen vom Typus des Acetessigesters entstehen, in Wahrheit *Hydrazide* sind. Allerdings wurde dies seither nur für das *Benzolazoaceton* nachgewiesen, welches als ein Hydrazid von der Formel $CH_3-CO-CH=N-NHC_6H_5$ anzusehen ist. Als Benzolazoaceton mit Natriumäthylat und Chloressigsäureäthyläther behandelt, das rohe Product mit Kalilauge verseift und nun Salzsäure hinzugefügt wurde, fiel eine *Säure*, $C_{11}H_{12}N_2O_3$, aus, die nach dem Umkrystallisiren aus heiſsem Wasser gelbe, bei 161 bis 162° unter Zersetzung schmelzende Nadeln vorstellte. Bei der Reduction derselben mit Natriumamalgam oder mit Zinn und Salzsäure resultirte Anilidoëssigsäure (Schmelzpunkt 126 bis 127°). Anilin trat dabei nicht auf, hingegen zeigte sich ein starker Geruch nach Ketinen. Der Säure $C_{11}H_{12}N_2O_3$ kommt hiernach die Formel $CH_3-CO-CH=N-N(C_6H_5)-CH_2-CO_2H$ und dem Benzolazoaceton die obige Hydrazidformel zu. — Die von v. Pechmann [4]) aus Methylglyoxal und Phenylhydrazin oder aus letzterem und Isonitrosoaceton erhaltene *Verbindung* $CH_3-C\equiv[=N-NH-C_6H_5, -CH=N-NH-C_6H_5]$ läſst sich auch aus *Benzolazoaceton* und *Phenylhydrazin* gewinnen (Schmelzpunkt 145°). Der Körper löst sich in concen-

---

[1]) Ber. 1887, 3398. — [2]) Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe (Benzolazo- und -hydrazopropionsäure). — [3]) JB. f. 1883, 804. — [4]) Dieser JB. S. 1159.

trirter Schwefelsäure mit olivengrüner Farbe, die bald in Schieferblau und nach längerem Stehen in Violett übergeht. Giefst man die blaue oder violette Lösung in eine Porzellanschale und haucht darauf, so wird die Flüssigkeit zuerst grün und dann gelb. — Die aus *Monoalkylacetessigestern* und *Diazosalzen* hervorgehenden *Benzolazofettsäuren* [1]), welche den Isonitrosofettsäuren analog sind, fassen Dieselben ebenfalls als *Hydrazide* auf. Der Parallelismus zwischen salpetriger Säure und Diazobenzol bei der Bildung von Isonitrosoverbindungen und Hydraziden würde nach Ihnen deutlicher sichtbar werden, wenn man das *freie Diazobenzol* als das *Anilid* der *salpetrigen Säure* auffassen würde.

A. Hantzsch und J. H. Weber [2]) fanden, entgegen Ihrer früheren [3]) Angabe, dafs reines *Trimethylamidomethylthiazolium-jodid* durch sehr concentrirte Kalilauge zwar ölig gefällt, aber im Wesentlichen nicht zersetzt wird. Das früher [3]) bei einem analogen Versuche aus dem unreinen Ammoniumjodide erhaltene Dimethylamidomethylthiazol war jedenfalls in jenem Salze schon vor der Behandlung mit Aetzkali enthalten gewesen. Jenes Ammoniumjodid verhält sich somit gegen Aetzkali völlig normal. — Weiter berichtigten Dieselben Ihre frühere [3]) Angabe, dafs *Methyloxythiazol* (*ms-Oxymethylthiazol*) mit *Hydroxylamin* keine stickstoffhaltige (sollte heifsen: keine *oximartige*) Verbindung gebe und dafs ersteres sich mit Natriumdisulfitlösung nicht erwärme, dahin, dafs das unter gewissen Umständen gewonnene, directe Product der Einwirkung von Rhodaniden auf Chloraceton sich mit Hydroxylamin und mit Natriumdisulfitlösung merklich erwärmt.

Die Abhandlung von Ph. Barbier und L. Vignon [4]) über eine neue Bildungsweise der *substituirten Safranine* ist auch in ein anderes Journal [5]) übergegangen.

Ph. Barbier und L. Vignon [6]) berichteten über eine neue

---

[1]) Dieselben, dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe (Benzolazo- u. -hydrazofettsäuren). — [2]) Ber. 1887, 3336. — [3]) Dieser JB. S. 1141. — [4]) Dieser JB. S. 1136. — [5]) Bull. soc. chim. [2] 48, 636. — [6]) Compt. rend. 105, 939; Bull. soc. chim. [2] 48, 771.

Bildungsweise der *Safranine*. Sie erhielten *Phenosafranin* durch Erhitzen von salzsaurem *Amidoazobenzol* (1 Mol.) mit überschüssigem Nitrobenzol, Eisen und Salzsäure auf 180°. Die anfangs schwach braune Masse wurde nach und nach rothviolett, später immer dunkler, während Wasserdampf und etwas Nitrobenzol entwichen. Nach dreistündigem Erhitzen wird mit Wasser (5 Thln.) verdünnt, das Nitrobenzol mit Wasserdampf verjagt, die Lösung mit Ammoniak versetzt und aus dem Filtrate mit Chlornatrium der Farbstoff ausgefällt. — Aus *o-Amidoazotoluol* läfst sich in gleicher Weise ebenfalls ein *Safranin* erhalten. — Aus diesen Untersuchungen folgt, dafs *Phenosafranin* und seine *Homologen* durch Einwirkung von *p-Amidoazokörpern* auf *mononitrirte Benzolkohlenwasserstoffe* in Gegenwart von Reductionsmitteln entstehen.

A. W. Hofmann [1]) hat die *Amidoxime* und *Azoxime* auf Grund der Untersuchungen Anderer [2]) besprochen.

b) Hydrazine.

E. Fischer und O. Knoevenagel [3]) liefsen *Phenylhydrazin* auf *Acroleïn*, *Mesityloxyd* und *Allylbromid* reagiren, wobei Sie *Pyrazolderivate* erhalten haben. — Die bereits früher [4]) von Denselben aus *Phenylhydrazin* und *Acroleïn* gewonnene *Verbindung* $C_6H_5-N=[-N=CH-CH_2-CH_2-]$ wird als *Phenylpyrazolin* bezeichnet. Ihre Bildung verläuft nach den beiden Gleichungen: $C_6H_5NH-NH_2 + CH_2=CH-COH = C_6H_5NH-N=CH-CH=CH_2 + H_2O$ und $C_6H_5-NH-N=CH-CH=CH_2 = C_6H_5-N=[-N=CH-CH_2-CH_2-]$. — Analog erfolgt die Einwirkung von *Mesityloxyd* auf *Phenylhydrazin*. Die dabei entstehende Base [4]) stellt das *Trimethylphenylpyrazolin*, $C_6H_5-N=[-N=C(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_2-]$, vor. — Aus *Phenylhydrazin* und *Allylbromid* entstand nicht das erwartete *Tetrahydrophenylpyrazol*, sondern das *symmetrische Allylphenylhydrazin* oder *Hydroazophenylallyl*, $C_6H_5-NH-NHC_3H_5$, welches bei der Oxydation leicht in das *Azophenylallyl* über-

[1]) Berl. Akad. Ber. 1887, 921. — [2]) JB. f. 1884, 495, 603, 658; f. 1885, 1118 bis 1145; f. 1886, 1093 bis 1111. — [3]) Ann. Chem. 239, 194. — [4]) Dieselben, JB. f. 1886, 1134.

geht. — Behufs der Darstellung des *Phenylpyrazolins* löst man Phenylhydrazin (120 g) in reinem Aether (600 g), fügt unter guter Kühlung allmählich ein Gemisch von frisch bereitetem Acroleïn (50 g) und Aether (100 g) hinzu, läfst einen Tag lang in der Kälte stehen, verjagt den Aether, schüttelt den Rückstand mit zweiprocentiger Schwefelsäure (800 g) aus und destillirt direct mit Wasserdampf, wobei das Phenylpyrazolin als ein hellgelbes, rasch krystallisirendes Oel übergeht. Die Ausbeute davon beträgt 20 bis 22 Proc. der theoretischen. Durch Umkrystallisiren der Base aus heifsem Ligroïn (Siedepunkt 70 bis 90°) ergiebt sie sich in schiefen, farblosen, bei 51 bis 52° schmelzenden und unter 754 mm Druck bei 273 bis 274° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) siedenden Tafeln. Sie löst sich merklich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Ihre basischen Eigenschaften sind nur schwach ausgeprägt. Die Base wird sehr schwer von kalten, stark verdünnten Mineralsäuren, leicht von starker Salzsäure aufgenommen und durch viel Wasser wieder gefällt. Starke Salpetersäure greift sie heftig an. Die sehr verdünnte Lösung in Salz- oder Schwefelsäure wird auf Zusatz von Kaliumdichromat bald schön rothviolett und scheidet meistens einen dunklen Niederschlag ab. Verdünnte Lösungen liefern eine fast rein blaue Färbung. Eisenchlorid, salpetrige Säure und andere Oxydationsmittel bewirken dieselbe Reaction, aber weniger schön. Beim Schmelzen mit Chlorzink liefert das Phenylpyrazolin kein Indolderivat. Reines Brom wirkt sehr heftig auf das Phenylpyrazolin ein, ruhiger in Chloroformlösung. Es lassen sich verschiedene Bromderivate darstellen, von welchen das *Dibromphenylpyrazolin*, $C_9H_8N_2Br_2$, näher untersucht worden ist. Zu seiner Gewinnung wird die Base (1 Thl.) in Chloroform (5 Thln.) gelöst, der Lösung unter Abkühlung Brom (2,1 Thle.), in Chloroform (2,1 Thln.) gelöst, langsam hinzugefügt, dabei die Temperatur zwischen 20 und 30° gehalten, die bald sich ergebende Abscheidung gelber Krystalle sofort abfiltrirt und mit wenig Chloroform gewaschen. Dieses Product scheint ein *Additionsproduct* oder ein Bromhydrat zu sein, da es selbst in trockenem Zustande grofse Mengen von Bromwasserstoff entwickelt und beim Aufbewahren an der Luft

dunkel wird. Aus der Lösung des Körpers in heifsem Alkohol ergiebt sich dann das Dibromphenylpyrazolin in farblosen, bei 92 bis 93° schmelzenden, sehr leicht in heifsem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Aether, kaum in Wasser löslichen Blättchen. Die Verbindung wird ziemlich schwer von concentrirter Salzsäure, leichter von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen. In stark verdünnter, saurer Lösung liefert sie mit Kaliumdichromat dieselbe Farbenreaction wie Phenylpyrazolin. Beim Erwärmen dieses Dibromderivates mit 30 bis 40 Thln. zehnprocentiger alkoholischer Kalilauge entsteht *Monobromäthoxyphenylpyrazolin*, $C_{11}H_{13}N_2BrO$, welches durch Verjagen des Alkohols, Zusatz von Wasser, Aufnehmen des resultirenden, rasch erstarrenden Oeles mit Aether und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol in hellgelben, bei 65 bis 66° schmelzenden, ziemlich leicht auch in Chloroform und heifsem Ligroïn, kaum in Wasser, leicht in concentrirter Salzsäure löslichen Prismen gewonnen wurde. Bei zweistündigem Erhitzen des Körpers mit 5 Thln. rauchender Salzsäure unter Druck auf 100° erfolgt eine tiefgehende Zersetzung, bei welcher Chloräthyl und eine *Säure* (?), $C_9H_7N_2BrO$, entsteht, welche Dieselben als *Monobromoxyphenylpyrazol* bezeichnen. Das letztere scheidet sich aus dem Rohrinhalte beim Erkalten in Nadeln ab, welche nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltrirt und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt werden. Der Körper schmilzt bei 214°, ist in Wasser kaum, in heifsem Alkohol ziemlich leicht, in Ammoniak und warmen, verdünnten Alkalilaugen leicht löslich. Das *Natriumsalz* krystallisirt in farbigen Blättchen oder Nadeln, das in heifsem Wasser ziemlich schwer lösliche *Baryumsalz* ebenfalls in Blättchen. Wenn die Substanz mit Wasser (20 Thln.) und etwas Aetznatron gelöst, in der Wärme mit zweiprocentigem Natriumamalgam (20 Thln.) allmählich versetzt und dann nach ein- bis zweistündigem Erwärmen die Flüssigkeit angesäuert wird, so fällt *Oxyphenylpyrazol*, $C_9H_8N_2O$, in farblosen Nadeln aus. Dieses schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bei 152 bis 153° und wird leicht von concentrirter Salzsäure oder verdünnten Alkalilaugen aufgenommen. Das *Natriumsalz* stellt weifse Blättchen vor. Die

freie Säure ist ziemlich schwer in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol löslich. — Durch mehrstündiges Erwärmen von *Phenylhydrazin* (1 Mol.) mit *Mesityloxyd* (1 Mol.) auf dem Wasserbade, Destilliren mit Wasserdampf, Lösen des übergegangenen Oeles in 20 procentiger Schwefelsäure, Uebersättigen des Filtrats mit Natronlauge, Extrahiren mit Aether, Uebergiefsen des Verdunstungsrückstandes des letzteren mit zweiprocentiger Schwefelsäure (5 Thln.), Destilliren mit Wasserdampf, Ausziehen des übergegangenen Oeles mit Aether, Trocknen des Verdunstungsrückstandes über kohlensaurem Kalium und Destilliren im Vacuum wurde *Trimethylphenylpyrazolin*, $C_{12}H_{16}N_2$, als ein farbloses, sehr leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure lösliches Oel gewonnen. Letztere Lösung giebt mit Kaliumdichromat die schöne Pyrazolinreaction. Die *Salze* der Base mit Mineralsäuren sind in Wasser leicht löslich, während das *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{16}N_2)_2 . 2\,HCl . PtCl_4$, darin fast unlöslich ist und als gelber, krystallinischer Niederschlag ausfällt. Das Salz läfst sich aus warmem Alkohol umkrystallisiren. Bei seiner Darstellung mufs, zur Vermeidung einer Oxydation, möglichst in der Kälte operirt werden. — *Allylbromid* wirkt sehr heftig auf *Phenylhydrazin* ein, weshalb Aether zuzusetzen ist. Man löst Phenylhydrazin (100 g) in Aether (200 g), fügt Allylbromid (55 g) hinzu, läfst 30 Stunden bei 20 bis 25° stehen, schüttelt das Filtrat mit zweiprocentiger Schwefelsäure (50 g) durch, verdunstet die ätherische Lösung, destillirt mit Wasserdampf, trocknet das übergegangene Oel mit kohlensaurem Kalium und destillirt es im Vacuum. Das so erhaltene Product $C_9H_{12}N_2$ siedete unter 60 mm Druck bei 172° und bestand vorwiegend aus dem *symmetrischen Allylphenylhydrazin*, vielleicht neben wenig der unsymmetrischen Verbindung. Die Substanz ist leicht in kalten, verdünnten Säuren löslich, wobei stets etwas Oel hinterbleibt, welches ein Pyrazolinderivat zu sein scheint. Das Allylphenylhydrazin lieferte keine gut krystallisirten Salze. Als dasselbe in 5 Thln. Aether gelöst, sodann mit gelbem Quecksilberoxyd und ganz wenig Wasser versetzt, die Reaction durch

Kühlen mit Wasser gemäfsigt und unterbrochen wurde, wenn mit Fehling'scher Lösung keine Reduction mehr erfolgte, sodann das Filtrat verdunstet, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, mit Aether extrahirt und dessen Verdunstungsrückstand im Vacuum destillirt wurde, resultirte *Azophenylallyl*, $C_9H_{10}N_2$. Dieses siedete unter 27 mm Druck bei 95 bis 100°. Es bildet ein gelbrothes, kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig lösliches Oel von eigenthümlichem, etwas stechendem Geruche. Sein Verhalten ähnelt sehr dem des Azophenyläthyls. Concentrirte Salzsäure zersetzt es schon in der Kälte unter Verharzung. Bei der Reduction mit Zink und Essigsäure oder Salzsäure bei 100° entsteht daraus viel Anilin.

G. Bender[1]) fand, dafs *Monochloracetessigäther* äufserst heftig auf *Phenylhydrazin* einwirkt. Wird dagegen letzteres (2 Mol.) in viel Aether gelöst und der Lösung eine ätherische von Chloracetessigäther (1 Mol.) langsam hinzugefügt, das Filtrat verdunstet und der tiefrothe Rückstand aus heifsem Alkohol umkrystallisirt, so resultirt eine *Verbindung*, $C_{12}H_{14}N_2O_2$, in langen, rothen, bei 50,5° schmelzenden Nadeln, die in heifsem Alkohol sehr leicht, in kaltem kaum löslich sind. Der Körper ist ein *Ester*; er wird durch heifse, alkoholische Kalilösung rasch verseift, worauf beim Erkalten eine rothgelbe Krystallmasse resultirt. Diese krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, rothgelben Schuppen und stellt ein *Kaliumsalz*, $C_{10}H_9KN_2O_2$, vor. Das Salz ist sehr leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol löslich. Das *Calciumsalz* ist in Wasser schwer löslich und erscheint daraus in schönen, rothgelben Schuppen. Die freie Säure fällt als voluminöse, schmutzig rosafarbige Masse aus, die allmählich krystallinisch wird und getrocknet ein bräunlichgelbes Pulver bildet. Die Säure ist äufserst zersetzlich und kann deshalb nicht umkrystallisirt werden. Die im Exsiccator getrocknete Substanz zeigte die Zusammensetzung $C_{10}H_8N_2O$ des *Anhydrids* einer *Säure* $C_{10}H_{10}N_2O_2$. Der rothe Ester, $C_{12}H_{14}N_2O_2$, wird durch

---

[1]) Ber. 1887, 2747.

Reductionsmittel sehr leicht entfärbt. Bei der Reduction in absolut-alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von etwas Ammoniak resultirte ein fast farbloser Syrup, der drei Körper enthielt, wovon der eine beim Behandeln mit Sodalösung in der Wärme zurückbleibt. Diese *Substanz*, welche nur in sehr geringer Menge resultirt, krystallisirt aus Weingeist in ziegelrothen, bei 154° schmelzenden Nadeln. Die obige alkalische Lösung liefert mit Säuren in der Hitze eine voluminöse Fällung der zweiten *Verbindung*, welche als das *Bis-(1)-phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon* von Knorr[1]) erkannt wurde. Aus dem Filtrate schied sich beim Erkalten das *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon* von Knorr ab. — Wird das Bisphenylmethylpyrazolon in Schwefelkohlenstoff suspendirt und mit Brom (1 Mol.) versetzt, so fällt ein gelbes Harz nieder, welches aus Weingeist in farblosen, bei 217° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln krystallisirt und die Zusammensetzung $C_{20}H_{21}N_4O_4Br$ besitzt. Bromwasser führt diesen Körper glatt in *Pyrazolblau*[2]) über. — Bender hält obigen Ester, $C_{12}H_{14}N_2O_2$, für *β-Phenylazocrotonsäure-Aethyläther*, $(CH_3)C{\equiv}[-N{=}NC_6H_5, {=}CH-CO_2C_2H_5]$. — *α-Naphtylamin* liefert mit *Monochloracetessigäther* eine *Verbindung* $C_{16}H_{16}NO_2Cl$, welche aus Weingeist in farblosen, bei 75° schmelzenden Prismen krystallisirt.

H. Laubmann[3]) stellte Verbindungen des *Phenylhydrazins* mit einigen *Ketonalkoholen* dar. — *Benzoylcarbinolphenylhydrazon*, $C_6H_5-C(-CH_2OH){=}N_2H-C_6H_5$, wurde durch Lösen von *Benzoylcarbinol* (1 Thl.) in heifsem Wasser sowie Zusatz einer wässerigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin (1 Thl.) und essigsaurem Natrium (1,5 Thln.) sofort als gelbliches Oel erhalten, welches in der Kälte rasch erstarrte. Aus einem Gemische von Aether und Ligroïn krystallisirte es in feinen, büschelig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkte 112°. Es zersetzt sich in höherer Temperatur, ist kaum in kaltem, schwer in heifsem Wasser, leicht in Aether und Alkohol, kaum in kalter, verdünnter Salz-

---

[1]) Dieser JB. Säuren der Fettreihe: Ueberführung des Acetessigäthers in Pyrazolderivate. — [2]) Siehe Knorr a. a. O. — [3]) Ann. Chem. **243**, 244.

säure, sehr leicht in der concentrirten Säure löslich. Letztere Lösung erstarrt bald zu einem Krystallbrei von salzsaurem Phenylhydrazin. Zinkstaub und Essigsäure greifen den Körper leicht an. Bei ganz kurzem Erhitzen desselben mit 5 Thln. geschmolzenen Chlorzinks auf 150 bis 160° entstand eine dunkelbraune Schmelze. Letztere wurde mit Wasser ausgelaugt, der Rückstand in Alkohol gelöst, diese Lösung wieder mit Wasser gefällt, der Niederschlag mit Aether ausgezogen, diese Lösung mit Ligroïn gefällt und letztere Behandlung mehrfach wiederholt. Krystallisirt konnte das Product nicht erhalten werden. Seine Zusammensetzung stimmte ziemlich gut zur Formel eines *Oxyphenylindols*, $C_{14}H_{11}NO$. Der Körper färbt sich gegen 140° dunkel und schmilzt zwischen 160 und 165°. Das *Osazon*, $C_6H_5-C(=N_2H-C_6H_5)-CH=N_2H-C_6H_5$, des *Benzoylcarbinols* ergiebt sich durch Lösen des Benzoylcarbinolphenylhydrazons (1 Thl.), von salzsaurem Phenylhydrazin (2 Thln.) und essigsaurem Natrium (3 Thln.) in heißem, 50procentigem Alkohol, zehnstündiges Erhitzen unter Druck auf 100° und Erkaltenlassen in schönen, gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 152° (uncorr.), welche sich in höherer Temperatur zersetzen, nicht in Wasser, leicht in heißem Alkohol, in Aether und Benzol löslich sind. Starke Salzsäure bewirkt in der Siedehitze Zersetzung. Die Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung geht leicht vor sich. — In analoger Weise wie das Benzoylcarbinol liefert *Acetol*[1]) mit *Phenylhydrazin* ein öliges *Hydrazon*. Letzteres giebt bei mehrstündigem Erhitzen in verdünnt-alkoholischer Lösung mit überschüssigem Phenylhydrazin, im verschlossenen Gefäße und auf dem Wasserbade, das *Osazon*, $C_{15}H_{16}N_4$, des Acetols, welches beim Erkalten sich in schönen, gelben Blättchen abscheidet.

A. Reychler[2]) ist es gelungen, bei der Bereitung des *Phenylhydrazins* die vorherige Darstellung des *Diazobenzolchlorids* dadurch zu vermeiden, daß Er Anilin (2 Mol.) und Kaliumcarbonat (1 Mol.) mit Wasser übergoß, schweflige Säure bis zur völligen Lösung einleitete, die Flüssigkeit in eine mit Essig-

---

[1]) JB. f. 1880, 714. — [2]) Ber. 1887, 2463; Belg. Acad. Bull. [3] 14, 450.

säure sorgfältig neutralisirte Lösung von Natriumnitrit (1 Mol.) eintrug, einige Stunden stehen liefs, auf dem Wasserbade bis zur völligen Auflösung erhitzte, mit Essigsäure ansäuerte, vorsichtig mit Salzsäure und Zink entfärbte, das Filtrat auf etwa die Hälfte eindampfte und nun mit concentrirter Salzsäure das salzsaure Phenylhydrazin ausfällte.

E. Fischer[1]) theilte Notizen über die *Hydrazine* mit. Wenn *Phenylhydrazin* mit Zinn und Salzsäure, oder mit Zinkstaub und Säuren, oder mit Natriumamalgam nur kurze Zeit erwärmt wird, so bleibt es fast unverändert. Bei dreistündiger Behandlung des salzsauren Phenylhydrazins (20 g) mit Wasser (200 g) sowie abwechselnd einzutragender concentrirter Salzsäure und Zinkstaub wurde dagegen die Base vollständig in Ammoniak und Anilin übergeführt. Unter gleichen Umständen liefert das *unsymmetrische Methylphenylhydrazin* glatt Monomethylanilin und Ammoniak. — Derselbe hat einige neue Derivate des *unsymmetrischen Methylphenylhydrazins* dargestellt. Letzteres liefert mit Jodmethyl, Jodäthyl und Bromallyl fast ausschliefslich die *quaternären Azoniumverbindungen*. Wenn das Methylphenylhydrazin allmählich mit Acetanhydrid (1 Thl.) versetzt wird, so findet Acetylirung statt. Bei der Destillation im Vacuum geht zuerst das überschüssige Acetanhydrid und dann *Acetmethylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(CH_3)-NHC_2H_3O$, als gelbliches Oel über. Letzteres liefert durch Mischen mit 1 Vol. Aether sofort die reine Acetylverbindung in farblosen, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkte 92 bis 93°, die auch bei Luftdruck fast unzersetzt destilliren. Die Verbindung ist leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Aether und Ligroïn, ziemlich leicht in heifsem Wasser löslich. Sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht, wird von wässerigen Alkalien schwer, dagegen von concentrirter Salzsäure ziemlich rasch verseift. *Acetdimethylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(CH_3)-N(CH_3)C_2H_3O$, ergiebt sich durch Lösen des vorigen Productes (6 Thle.) in Xylol (36 Thln.), Zusatz von Natrium (1 Thl.), vier- bis fünfstündiges Kochen, Zusatz

[1]) Ann. Chem. 239, 248.

von Jodmethyl (9 Thln.) in der Kälte, mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade, Abdestilliren des Filtrats, bis sein Siedepunkt auf 170° gestiegen ist, Destilliren des Rückstandes im Vacuum und Umkrystallisiren des übergehenden farblosen Oeles aus Ligroïn in farblosen, bei 68° schmelzenden, unzersetzt destillirenden Prismen. Der Körper besitzt keine reducirenden Eigenschaften mehr, wird von zehnprocentiger alkoholischer Kalilauge bei 150° kaum angegriffen, ebensowenig von wässeriger Kalilauge oder verdünnten Säuren in der Siedehitze. Bei längerem Kochen mit 20procentiger Salzsäure erfolgt die Abspaltung von Essigsäure und eine tiefgehende Zersetzung, bei welcher Monomethylanilin entsteht.

R. Arheidt[1]) hat *Diphenylendihydrazin*, $N_2H_3-C_6H_4-C_6H_4-N_2H_3$, dargestellt, indem Er *Benzidin* diazotirte und das Product mit Alkalisulfit oder Zinnchlorür reducirte. Benzidinchlorhydrat (50 g) wird mit 37 procentiger Salzsäure (40 g) und Wasser (500 g) sowie unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, die Flüssigkeit sodann in eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür (500 g) unter Kühlung langsam eingegossen, darauf zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, die Mischung mit Wasser (1 Vol.) versetzt, mit Thierkohle gekocht und heifs filtrirt. Es fällt alsdann beim Erkalten das rohe salzsaure Diphenylendihydrazin als hellbraune Masse aus. Die freie Base wird aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze durch Alkalien oder essigsaures Natrium abgeschieden. In der Hitze resultirt sie in weifsen Blättchen, die sich allmählich gelb und später braun färben. Die aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 165 bis 167° und läfst sich selbst im Vacuum nicht destilliren. Sie löst sich auch in Alkohol, Aether und Chloroform sehr schwer, in Aceton und Eisessig leichter. Das reine *Chlorhydrat* ist weifs und erscheint aus Wasser in zu Rosetten gruppirten Nädelchen. Es ist in Wasser schwer, in Salzsäure und Alkohol noch viel schwerer löslich. Das *Sulfat* ist in Wasser ebenfalls schwer löslich; es

---

[1]) Ann. Chem. 239, 206.

bildet farblose, kugelige Aggregate feiner Nädelchen. Das in heifsem Wasser leicht lösliche *Nitrat* stellt farblose, warzenförmig vereinigte Nädelchen vor. Wenn die wässerige Lösung des Chlorhydrats mit der berechneten Menge einer Lösung von cyansaurem Kalium versetzt wird, so fällt *Diphenyldisemicarbazid* (*Diphenylendihydrazinharnstoff*), $(NH_2-CO-NH-NH-C_6H_4-)_2$, aus, welches unter Zersetzung bei 306 bis 308° (uncorr.) schmilzt, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, aufser Eisessig, sehr schwer löslich ist und aus letzterem in feinen Nädelchen krystallisirt. Auch Alkalien nehmen diesen Harnstoff nur schwer auf. Das *Sulfat* erscheint aus Wasser in farblosen Nädelchen, das in der Hitze ziemlich leicht lösliche *Chlorhydrat* in Blättchen. *Diphenylendinitrosohydrazin*, $[NH_2-N(NO)-C_6H_4-]_2$, wird durch langsames Versetzen der lauwarmen, wässerigen Lösung des salzsauren Diphenylendihydrazins mit der berechneten Menge Natriumnitrit als hellgelber Niederschlag erhalten, der unter Zersetzung bei 112 bis 113° schmilzt, in Lösungen sehr zersetzlich, dagegen in trockenem Zustande ziemlich beständig ist. Der Körper ist schwer in Alkohol, Aether und Benzol, noch schwerer in Ligroïn, leichter in Aceton, Chloroform und Eisessig löslich. *Diphenylendihydrazinbrenztraubensäure*, $[-C_6H_4-N_2H=C(CH_3, CO_2H)]_2$, wird durch Versetzen der wässerigen Lösung des salzsauren Diphenylendihydrazins mit Brenztraubensäure als gelbe Fällung gewonnen. Die aus Alkohol resultirenden Krystalle schmelzen bei 197 bis 198° unter Zersetzung, sind in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer, dagegen in Aceton ziemlich leicht löslich. Das *Natrium-* und das *Ammoniumsalz* krystallisiren schwer. Ersteres ist weifsgelb, letzteres gelbbraun gefärbt. *Diphenylendiacetonhydrazin*, $[-C_6H_4-N_2H=C(CH_3)_2]_2$, wurde durch Lösen von Diphenylendihydrazin in der eben genügenden Menge Aceton, Verjagen des überschüssigen Acetons in der Wärme, Eingiefsen in Wasser, Waschen und Abpressen des rothgelben Niederschlages, sowie wiederholtes Krystallisiren aus Aether rein gewonnen. Die Substanz ist sehr zersetzlich, schmilzt bei 197 bis 199° unter Zersetzung, wird nicht von Wasser, schwer von Aether, Benzol und Ligroïn, leicht von Alkohol, Eisessig und

Chloroform aufgenommen und durch Salzsäure unter Rückbildung des Diphenylendihydrazins zersetzt. *Diphenylmethylindol*, $\{-C_6H_3=[-CH=C(CH_3)-NH-]\}_2$, ergab sich durch Erhitzen des vorigen Körpers mit 5 Thln. Chlorzink auf 215 bis 220° während 2 bis $2^1/_2$ Minuten, Auslaugen der erkalteten Schmelze mit warmem, angesäuertem Wasser, Destilliren des getrockneten, braunen Rückstandes im Vacuum, Ausziehen des Destillats mit Aether, noch zweimaliges Destilliren des ungelösten Theiles im Vacuum und abermaliges Waschen des Destillats mit Aether als eine schwach gelbe, feste Masse vom Schmelzpunkte 270°. Die Ausbeute daran betrug 7 bis 8 Proc. vom angewandten Diphenylendiacetonhydrazin. Der Körper destillirt unzersetzt, löst sich sehr schwer in Wasser, Benzol, Chloroform und Aether, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig. Die salzsäurehaltige, alkoholische Lösung färbt einen Fichtenspan langsam orange und dann dunkelroth. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung in der Wärme eine dunkle Färbung. Die farblose Lösung dieses Indols in concentrirter Schwefelsäure erzeugt mit kaltem Wasser eine flockige, in heifsem Wasser lösliche Fällung, welche eine *Sulfosäure* zu sein scheint. Concentrirte Salpetersäure liefert damit schon in gelinder Wärme ein rothgelbes Product. Aufser dem Diphendimethylindol entsteht bei obiger Schmelze noch Diphenyl und ein stark die Fichtenspanreaction zeigendes *Indolderivat*, welche beiden Körper bei der Reindarstellung des Diphendimethylindols in den Aether übergehen. Dieses zweite Indolderivat ist vielleicht ein *Diphenmonomethylindol*, $C_6H_5-C_6H_3=[-NH-C(CH_3)=CH-]$.

B. Hötte[1]) hat die Einwirkung von *Phenylhydrazin* auf die *Anhydride zweibasischer, organischer Säuren*, insbesondere auf *Phtalsäureanhydrid*, weiter[2]) studirt. Er fand, dafs die Reaction, je nach den Bedingungen, im Sinne der folgenden Gleichungen verlaufen kann: $R<^{CO}_{CO}>O + NH_2-NH-C_6H_5 = H_2O + R(CO)_2=N-NH-C_6H_5$ und $R<^{CO}_{CO}>O + NH_2-NH-C_6H_5 = H_2O +$

[1]) J. pr. Chem. [2] 35, 265. — [2]) JB. f. 1886, 1081.

$R(CO)_2\langle{}^{NH}_{NC_6H_5}$. — Bei der Reaction zwischen *Phtalsäureanhydrid* und *Phenylhydrazin*[1]) können aufser den theoretisch vorherzusehenden Condensationsproducten auch Additionsproducte entstehen. Wenn äquimolekulare Mengen der beiden Körper mit Benzol drei bis vier Stunden oder mit Alkohol 15 bis 20 Minuten gekocht werden, so resultirt ein fester, weifser, bei 165 bis 166° unter Zersetzung schmelzender und in hexagonalen Tafeln krystallisirender Körper, der ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig in der Kälte, sehr leicht in der Hitze, schwer in Aether, kaum in Benzol und Chloroform löslich ist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_4(CO_2H)CONH-NHC_6H_5$ einer *Phtalylphenylhydrazinsäure*, welche letztere ein einfaches Additionsproduct der Ausgangsmaterialien ist und auch als *Anilidophtalaminsäure* bezeichnet werden kann. Dieselbe löst sich unverändert in kalter, verdünnter Kalilauge und wird durch Säuren wieder gefällt. In der Hitze zersetzt sie sich dagegen durch verdünnte Kalilauge in Phenylhydrazin und Phtalsäure. Die Säure ist identisch mit Pellizzari's[2]) *Phenylhydrazinphtalsäure*. Wird dieselbe auf 160 bis 170° erhitzt, so giebt sie 1 Mol. Wasser ab. Das Reactionsproduct liefert durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heifsem, absolutem Alkohol das *Phtalylphenylhydrazin*[3]) vom Schmelzpunkte 178 bis 179° in glatter Ausbeute. Derselbe Körper resultirt durch drei- bis vierstündiges Kochen gleichmolekularer Mengen von Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid in alkoholischer Lösung. Den von Pellizzari[4]) aus gleichmolekularen Mengen von Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid erhaltenen Körper vom Schmelzpunkte 210° hat Hötte in keinerlei Weise darzustellen vermocht. Die beiden *isomeren Phtalylphenylhydrazine*, $C_6H_4{=}(CO)_2{=}N{-}NH{-}C_6H_5$ und $C_6H_4{=}[-CO{-}NH{-}N(C_6H_5){-}CO-]$, bezeichnet Hötte beziehungsweise als α- und β-*Phtalylphenylhydrazin*, das erstere auch als

---

[1]) JB. f. 1886, 1081, 1084. — [2]) Daselbst, S. 1084. — [3]) Pickel, JB. f. 1886, 1079; Pellizzari, daselbst, S. 1084; Just, daselbst, S. 1087; Hötte, daselbst, S. 1081. — [4]) JB. f. 1886, 1084.

Anilidophtalimid. — Gleichmolekulare Mengen von *Diphenylhydrazin*, $(C_6H_5)_2=N-NH_2$, und *Phtalsäureanhydrid* lieferten durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen auf 150 bis 170° eine zähe, schwarze Masse, aus welcher durch Waschen mit kaltem und Krystallisiren aus heifsem, absolutem Alkohol *α-Phtalyldiphenylhydrazin*, $C_6H_4=(CO)_2=N-N(C_6H_5)_2$, in grünlichgelben, bei 154 bis 155° schmelzenden Tafeln resultirte. In gleicher Weise ergiebt sich aus 2 Mol. Diphenylhydrazin und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid ebenfalls das α-Phtalyldiphenylhydrazin. — Obiges, bei 178 bis 179° schmelzende Phtalylphenylhydrazin erklärt Derselbe als das *α-Phtalylphenylhydrazin* oder *Anilidophtalimid*. Beim Kochen dieser Verbindung mit verdünnter Kalilauge entstehen Phenylhydrazin und Phtalsäure, ebenso beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150°. Wird der Körper mit Benzoylchlorid (1 Mol.) während sieben Stunden auf 160 bis 170° erhitzt, das Product mit lauwarmem Benzol gewaschen und aus heifsem Benzol umkrystallisirt, so resultirt *α-Phtalylbenzoylphenylhydrazin*, $C_6H_4=(CO)_2=N-N(C_6H_5)-CO-C_6H_5$, in weifsen, bei 193° schmelzenden, mikroskopischen, monoklinen Tafeln [1]), welche leicht in heifsem Benzol, Alkohol und Aether löslich sind. Dasselbe wird bei längerem Erhitzen mit rauchender Salzsäure unter Druck glatt in Phtalsäure, Benzoësäure und Phenylhydrazin gespalten. Wenn man das α-Phtalylphenylhydrazin unter Aether mit salpetriger Säure behandelt, bis die gelben Nadeln des ersteren in gelbliche, rhombische Tafeln übergegangen sind und der Aether dunkelgrün geworden ist, so ergiebt sich *α-Phtalylnitrosophenylhydrazin*, $C_6H_4=(CO)_2=N-N(NO)C_6H_5$, welches bei 153 bis 154° unter Zersetzung schmilzt und die Liebermann'sche Reaction der Nitrosoamine giebt. Beim Einleiten von salpetriger Säure in Aether, welcher das α-Phtalylphenylhydrazin theils in Lösung, theils in Suspension enthielt, erfolgte eine ziemlich starke Erwärmung und es ging Alles in Lösung. Nachdem die Flüssigkeit dunkelgrün geworden war, schieden sich beim Stehen weifse, wenig oberhalb 80° explodirende Blättchen aus, die sich auch in der Kälte bald

[1]) Vgl. JB. f. 1886, 1082.

bräunlich färbten und zersetzten. Das α-Phtalylnitrosophenylhydrazin wird auch aus der Mischung einer alkoholischen Lösung von α-Phtalylphenylhydrazin und einer concentrirten, wässerigen von Natriumnitrit durch Salzsäure abgeschieden. Es resultirt ferner durch Einleiten von salpetriger Säure in Eisessig, welcher α-Phtalylphenylhydrazin suspendirt enthält, unter Vermeidung einer zu starken Erwärmung. — *α-Phtalylmononitrophenylhydrazin*, $C_6H_4=(CO)_2=N-N(NO_2)C_6H_5$, entsteht, wenn man fein gepulvertes α-Phtalylphenylhydrazin in mäfsig verdünntem Eisessig suspendirt, salpetrige Säure bis zur Grünfärbung der Flüssigkeit und dann noch etwa fünf Minuten länger einleitet, wobei namentlich gegen das Ende des Einleitens eine zu starke Erwärmung zu vermeiden ist, und den ungelösten Körper mit heifsem Wasser völlig auswäscht, in gelben, rhombischen, bei 147 bis 148° unter Zersetzung schmelzenden Tafeln. In Abwesenheit von Wasser bei der Reaction entstand regelmäfsig obiges Nitrosoderivat. Durch stark verdünnte Kalilauge werden aus dem Nitroderivat bei längerem Kochen Phenylhydrazin und Phtalsäure erzeugt. — *α-Phtalyldinitrophenylhydrazin*, $C_{14}H_8N_4O_6$, wird durch Einleiten von salpetriger Säure in eine warme Eisessiglösung des α-Phtalylphenylhydrazins bis zur dunkelgrünen Färbung, Fällen mit Wasser, Waschen mit Wasser und wenig kaltem, verdünntem Alkohol in hellgrünen Flocken erhalten, welche von siedendem Alkohol oder kochendem Wasser ziemlich leicht zersetzt werden, sich bei 140° bräunen und bei 182° unter Zersetzung schmelzen. *Phtalylphenylhydrazidamid*, $C_6H_4(CONH_2)CO-NH-NH-C_6H_5$, resultirt durch drei- bis vierstündiges Erhitzen von α-Phtalylphenylhydrazin mit alkoholischem Ammoniak auf 70 bis 80°, Krystallisirenlassen des Filtrats im Vacuum über Schwefelsäure, Waschen und Auskochen der Abscheidung mit Aether, Verreiben mit wenig alkoholischem Ammoniak und Ausfällen des in Lösung gegangenen Theiles mit Aether. Die weifsen Tafeln der Verbindung sind ziemlich unbeständig, werden beim Kochen mit verdünntem Alkohol zersetzt und schmelzen bei 146°. Der Körper läfst sich auch als *Monoamidophtalyldiamid* bezeichnen. Beim Erhitzen auf 160 bis 170° lieferte er Ammoniak

und *β-Phtalylphenylhydrazin* (siehe unten). — Bei der Einwirkung von 2 Mol. *Phenylhydrazin* auf 1 Mol. *Phtalsäureanhydrid* entsteht nicht, wie Derselbe[1]) früher annahm, eine *Verbindung* $C_{20}H_{15}N_3O_2$, sondern zunächst die *Phtalylphenylhydrazinsäure* (siehe S. 1184) und später aus dieser *α-Phtalylphenylhydrazin* (siehe S. 1184), welches alsdann mit dem zweiten, anfangs intact gebliebenen Molekül Phenylhydrazin das *Phtalyldiphenylhydrazid* (*Dianilidophtalyldiamid*), $C_6H_4(-CO-NH-NH-C_6H_5)_2$, giebt. Letzteres läfst sich leicht gewinnen, wenn die Reactionstemperatur 150° nicht überschreitet. Es entsteht auch beim Kochen von α-Phtalylphenylhydrazin (1 Mol.) und Phenylhydrazin (1 Mol.) in alkoholischer Lösung und krystallisirt beim Erkalten in weifsen, bei 191° schmelzenden Tafeln aus. Bei kurzem Kochen mit verdünnter Salzsäure wird dasselbe in α-Phtalylphenylhydrazin und Phtalsäure zersetzt. Wird es jedoch zwei bis drei Stunden lang für sich auf 160 bis 170° erhitzt, so resultiren Phenylhydrazin und eine ziegelrothe Masse, welche durch Waschen mit kaltem und lauwarmem Alkohol, sowie Krystallisiren aus heifsem Alkohol in Gegenwart von Thierkohle das *β-Phtalylphenylhydrazin*, $C_6H_4=[-CO-NH-N(C_6H_5)-CO-]$, vom Schmelzpunkte 210° in weifsen Prismen liefert. Dieser Körper ist unverändert in Alkalien löslich und wird durch Säuren wieder gefällt. Er wird leicht von siedendem Alkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht von kochendem Aether, schwieriger von Benzol und kaum von Petroleumäther aufgenommen. Dasselbe Product entsteht direct durch drei- bis vierstündiges Erhitzen von 2 Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. Phtalsäureanhydrid auf 150 bis 160°. Es ist identisch mit dem von Pellizzari (a. a. O.) angeblich aus je 1 Mol. Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid erhaltenen Körper vom Schmelzpunkte 210°. Das *Silbersalz*, $C_6H_4=(CO)=[-N(Ag)-N(C_6H_5)-]$, des β-Phtalylphenylhydrazins wird aus einer neutralen, wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes als weifser, voluminöser Niederschlag gefällt. Es ist in Ammoniak leicht löslich und am Lichte beständig. Durch Kochen einer Lösung

---

[1]) JB. f. 1886, 1082.

von β-Phtalylphenylhydrazin in alkoholischer Kalilauge mit überschüssigem Jodäthyl, Eindampfen und Umkrystallisiren der Fällung aus Alkohol ergiebt sich der *Aethyläther*, $C_6H_4=(CO)=[-N(C_2H_5)-N(C_6H_5)-]$, in weifsen, bei 105 bis 106° schmelzenden Nadeln, die sehr leicht in Aether und leicht in Alkohol löslich sind. — Während Pellizzari (a. a. O.) und Just (a. a. O.) aus gleichmolekularen Mengen *Phtalimid* und Phenylhydrazin das α-Phtalylphenylhydrazin gewonnen hatten, erhielt Hötte bei Anwendung von 2 Mol. *Phenylhydrazin* das *β-Phtalylphenylhydrazin*. *β-Phtalylbenzoylphenylhydrazin*, $C_6H_4=[-CO-N(CO-C_6H_5)-N(C_6H_5)-CO-]$, entsteht bei neun- bis zehnstündigem Erhitzen von β-Phtalylphenylhydrazin mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 200°. Es schmolz nach dem Waschen mit Benzol und Alkohol bei 122°. — Durch drei- bis vierstündiges Erhitzen von *Phtalsäureanhydrid* mit *Monobenzoylphenylhydrazin* [1]) auf 180°, Verreiben der Masse mit kaltem und Waschen mit warmem Benzol, sowie Umkrystallisiren aus Alkohol ergab sich *Phtalylphenylbenzoylhydrazinsäure*, $C_6H_4(CO_2H)-CO-N(C_6H_5)-NH-CO-C_6H_5$, in weifsen, bei 172° schmelzenden Prismen. Beim Erhitzen der letzteren auf höhere Temperatur oder einer Mischung äquivalenter Mengen Monobenzoylphenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid auf 240 bis 250° wird Benzoësäure abgespalten und es entsteht β-Phtalylphenylhydrazin. Die gleichen Producte bilden sich bei eintägigem Erhitzen der beiden Körper (je 1 Mol.) auf 220°.

Derselbe stellte *Succinylderivate* [2]) des *Phenylhydrazins* dar. Bei der Reaction gleichmolekularer Mengen von *Phenylhydrazin* und *Bernsteinsäureanhydrid* unter drei- bis vierstündigem Erhitzen auf 150 bis 160° resultirte eine syrupöse Masse, welche nach der für die Darstellung des α-Phtalylphenylhydrazins angegebenen Verarbeitungsweise das *α-Succinylphenylhydrazin*, $C_2H_4=(CO_2)_2=N-NH-C_6H_5$, in weifsen, bei 155° schmelzenden, sehr leicht in Aceton, Chloroform und siedendem Eisessig, leicht in kochendem

---

[1]) E. Fischer, JB. f. 1877, 497. — [2]) Vgl. Derselbe, JB. f. 1886, 1082.

Wasser und warmem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Benzol, ziemlich schwer in heifsem Aether, fast nicht in Ligroïn und Petroleumäther löslichen Blättchen ergab. Durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von α-Succinylphenylhydrazin mit einer concentrirten Lösung von Natriumnitrit und wenig Salzsäure resultirt *α-Succinylnitrosophenylhydrazin*, $C_2H_4(CO)_2N-N(NO)C_6H_5$, in hellgelben, federförmigen, bei 83 bis 84° schmelzenden Krystallen. Aus 2 Mol. *Phenylhydrazin* und 1 Mol. *Bernsteinsäureanhydrid* entsteht unter gleichen Umständen ebenfalls das α-Succinylphenylhydrazin. Aus gleichmolekularen Mengen von *Phenylhydrazin* und *Maleïnsäureanhydrid* entstand bei drei- bis vierstündigem Erhitzen auf 140 bis 150° ein zähes, dunkelbraunes Product, aus welchem sich in schwach bräunlichen Nadeln das *α-Maleïnphenylhydrazin*, $C_2H_2(CO)_2N-NH-C_6H_5$, abschied. Dieses bräunt sich bei 180° und schmilzt unter Schwarzfärbung bei 258 bis 259°. Aus 2 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Maleïnsäureanhydrid liefs sich ein einheitliches Product nicht gewinnen.

B. Philips[1]) hat, ebenso wie Michaelis[2]) durch Einwirkung von Bromäthyl auf Natriumphenylhydrazin das unsymmetrische oder *α-Aethylphenylhydrazin*[3]) erhielt, durch Reaction anderer *Halogenalkyle* auf *Natriumphenylhydrazin* weitere, noch unbekannte, vom Phenylhydrazin sich ableitende, *secundäre Hydrazine* (*α-Alkylphenylhydrazine*) in guter Ausbeute gewonnen. Wenn Ak einen Alkylrest bedeutet, so haben diese Verbindungen die allgemeine Formel $C_6H_5AkN-NH_2$. Sie entstehen nach der Gleichung: $C_6H_5NaN-NH_2 + AkX = C_6H_5AkN-NH_2 + NaX$, in welcher X ein Halogen vorstellt. Ihre Darstellung wird im Allgemeinen in folgender Weise bewirkt. Natriumphenylhydrazin wird durch Erhitzen im Oelbade möglichst von Anilin und Phenylhydrazin befreit, nach dem Erkalten unter wasserfreiem Benzol gepulvert, mehr Benzol und die für das vorhandene Natrium berechnete Menge Alkylbromid hinzugefügt, mehrere Stunden stehen lassen, sodann einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt,

---

[1]) Ber. 1887, 2485. — [2]) JB. f. 1886, 1075. — [3]) Michaelis u. Schmidt, dieser JB. S. 1205.

in das Filtrat trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, nach kurzem Stehen filtrirt, das Filtrat verdampft, der krystallinische Rückstand in Aether gelöst, die filtrirte Lösung verdampft, das hinterbleibende salzsaure Salz des betreffenden α-Alkylphenylhydrazins in Wasser gelöst, die klare Flüssigkeit mit Alkali versetzt, mit Aether ausgeschüttelt, dieser Auszug mit Aetzkali getrocknet, verdunstet und im luftverdünnten Raume destillirt. Die so resultirenden α-Alkylphenylhydrazine bilden farblose, in concentrirter Salzsäure lösliche Flüssigkeiten, die alle charakteristischen Eigenschaften des Methyl- und Aethylphenylhydrazins zeigen. Die *Tetrazone*, *Sulfosemicarbazide* und *Acetylderivate* lassen sich daraus leicht darstellen und krystallisiren gut. Die *Aceton-* und *Benzylidenverbindungen* sind flüssig oder sehr schwer krystallisirbar. Die *salzsauren Salze* sind, unterschiedlich vom salzsauren Phenylhydrazin, in Benzol und Aether leicht löslich, und zwar um so mehr, je reicher an Kohlenstoff der eingeführte Alkylrest ist. — *α-Isopropylphenylhydrazin*, $C_6H_5(C_3H_7)N-NH_2$, siedet unter 172 mm Druck bei 185°, unter gewöhnlichem Druck bei 233°. Sein *Chlorhydrat* krystallisirt namentlich aus heifsem Benzol gut und schmilzt bei 135°. Es ist in kaltem Benzol nicht sehr leicht löslich. Das *Tetrazon* bildet farblose, bei 85° schmelzende Krystalle. Das *Sulfosemicarbazid*, $C_6H_5(C_3H_7)N-NH-CS-NHC_6H_5$, resultirt leicht in alkoholischer Lösung aus der Base und Phenylsenföl. Es schmilzt nach dem Krystallisiren aus heifsem Alkohol bei 116°. *α-Isopropylacetylphenylhydrazin*, $(C_6H_5, C_3H_7)N-NH(COCH_3)$, schmilzt bei 97°. — *Isobutylphenylhydrazin*, $C_6H_5(C_4H_9)N-NH_2$, siedet unter 179 mm Druck bei 193 bis 195°, unter gewöhnlichem Druck mit partieller Zersetzung bei 240 bis 245°. Das *Chlorhydrat* bildet perlmutterglänzende Blättchen. Auch die anderen Derivate der Base krystallisiren gut. — *α-Isoamylphenylhydrazin*, $C_6H_5(C_5H_{11})N-NH_2$, siedet unter 57 mm Druck bei 210°, unter Luftdruck bei 260°. Sein *Chlorhydrat* ist in Aether und Benzol sehr leicht löslich. — *α-Benzylphenylhydrazin* [1]) ist auch im Vacuum nicht unzersetzt flüchtig.

[1]) JB. f. 1886, 1077.

Beim Abkühlen in offenen Gefäßsen erstarrt es langsam zu einer bei 21° schmelzenden, farblosen Krystallmasse, welche 1 Mol. Wasser enthält. Die ganz wasserfreie Base wird an trockener Luft nicht fest. Das *Acetylderivat* schmilzt bei 121° und das *Tetrazon*, welches bei Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die Lösung der Base in Chloroform entsteht, bei 109°. Mit Benzaldehyd liefert die Base das sehr beständige, in Nadeln krystallisirende *Benzylidenbenzylphenylhydrazin*, $C_6H_5(C_7H_7)N-N=CH-C_6H_5$, welches bei 109° schmilzt und in Alkohol, Aether wie Benzol leicht löslich ist. Wenn *Benzylidenphenylhydrazin*, $C_6H_5NH-N=CH-C_6H_5$, in Benzollösung mit der berechneten Menge der Metalle mehrere Stunden gekocht wird, so scheidet sich die *Kalium-* oder *Natriumverbindung* als gelbes Pulver ab. Diese liefern bei kurzem Kochen mit der dem Metalle entsprechenden Menge Benzylchlorid ebenfalls obiges Benzylidenbenzylphenylhydrazin. Hiernach kommt dem *Benzylidenphenylhydrazin* die Constitution $C_6H_5NH-N=CHC_6H_5$ und nicht $C_6H_5N=[-NH-CH(C_6H_5)-]$ zu. Alle anderen *Aldehydverbindungen* des Phenylhydrazins sind in entsprechender Weise constituirt.

E. Weingärtner [1]) gab folgende Methode [2]) zur Darstellung von *Phenylmethyloxychinizin* an. *Hydroazobenzol* (10 Thle.) wird mit *Acetessigäther* (8 Thln.) in geschlossenem Gefäſse fünf Stunden lang auf 120 bis 130° erhitzt und das mit Wasser gefällte sowie mit Natronlauge gewaschene Product aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Die Verbindung schmilzt bei 127 bis 128° und bildet lange Nadeln.

Die Untersuchungen H. v. Perger's [3]) über die Einwirkung von *Acetessigäther* und *Acetondicarbonsäure-Aethyläther* auf *Hydroazobenzol* sind auch anderweitig [4]) veröffentlicht worden.

J. H. Ziegler und M. Locher [5]) haben auch [6]) Condensations-

---

1) Monit. scientif. [4] 1, 238. — 2) Am 10. März 1885 wurde der „Société industrielle de Mulhouse" die Beschreibung im versiegelten Briefe übersandt. — 3) JB. f. 1886, 1036. — 4) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 93, 798. — 5) Ber. 1887, 841. — 6) Ueber das Verhalten primärer Hydrazine gegen Dioxyweinsäure vgl. diesen JB., weiter unten (Tartrazine).

producte eines *secundären Hydrazins* mit *Dioxyweinsäure* dargestellt, und zwar gingen Sie vom *salzsauren Diphenylhydrazin* aus. — Ein *Monocondensationsproduct* liefs sich seither nicht mit befriedigendem Resultate gewinnen. Eine Lösung von 30 g dioxyweinsaurem Natrium in 120 ccm Salzsäure von 18 Proc. und 200 ccm Wasser wurde langsam mit einer Auflösung von 10 g salzsaurem Diphenylhydrazin in 1 Liter Wasser versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur zwei Tage stehen lassen. Der bräunliche Niederschlag enthielt zwei durch Alkohol von einander trennbare Körper, indem der eine darin sehr leicht und der zweite nur in der Wärme löslich war. Letzterer bestand aus dem unten zu beschreibenden Dicondensationsproducte. Die in Alkohol leicht lösliche Substanz erwies sich als sehr zersetzlich. Zur Isolirung der letzteren wurde das lufttrockene Gemenge in kaltem Benzol gelöst und diese Lösung fractionirt mit Ligroïn gefällt, wobei zuletzt ein gelbes, krystallinisches, auch in alkoholischer Lösung an der Luft bald grün bis blau werdendes Product resultirte, welches sich bei etwa 100° blau färbte und bei 157 bis 159° unter völliger Zersetzung schmolz. Die Analyse hat noch nicht genau stimmende Zahlen ergeben. *Methyl-* und *Aethylphenylhydrazin* liefern unter ähnlichen Bedingungen mit Dioxyweinsäure roth- bis blauviolette Farbstoffe. — Zur Gewinnung des *Dicondensationsproductes* wurden 10 g dioxyweinsaures Natrium in 40 ccm Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von 20 g salzsaurem Diphenylhydrazin in 500 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich gelbe, an der Luft oberflächlich grünlich werdende Nädelchen in sehr guter Ausbeute abschieden. Durch Lösen in heifsem Alkohol und vorsichtigen Wasserzusatz resultirte der Körper in gelblichen, in Chloroform und Eisessig leicht, in Benzol schwer, in Wasser unlöslichen Blättchen, die unter Zersetzung bei 177° schmolzen. Die so gewonnene *Säure* $C_{28}H_{22}N_4O_4$ bildet in Wasser leicht lösliche *Alkalisalze*. Das *Natriumsalz* krystallisirt aus Wasser in rosettenförmig gruppirten Nadeln. Das *Kupfersalz* ist ein gelbgrüner, das *Bleisalz* ein weifser Niederschlag. Das weifse *Silbersalz* ist in Wasser unlöslich, wird an der Luft dunkel und enthält 30,5 Proc. Silber. Die rothe

Lösung der Säure in concentrirter Schwefelsäure wird beim Stehen grün. Beim Zusammenschmelzen mit *mehrwerthigen Phenolen* giebt die Säure charakteristische Reactionen, so mit *Resorcin* eine carminrothe, in Wasser lösliche, auf Zusatz von Natronlauge blau werdende Schmelze. *Hydrochinon* giebt eine grüne, *Pyrogallol* eine blaue, in Alkohol mit violettblauer Farbe lösliche Schmelze. Ein *Monobromderivat*, $C_{28}H_{22}N_4O_4Br$ [1]) ($C_{28}H_{21}N_4O_4Br$?), ergiebt sich durch Versetzen einer Lösung der Säure in Eisessig mit etwas mehr als vier Atomen (? *B.*) Brom, Erwärmen und Wasserzusatz in hellen Blättchen, welche sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen lassen. Aus der rothen Lösung jener Säure in Acetanhydrid scheidet sich das *Anhydrid*, $(C_6H_5)_2N_2=C-CO-O-CO-C=N_2(C_6H_5)_2$ (the two C atoms joined by a bracket), in rubinrothen Prismen mit grünem Flächenschimmer aus, die beim Zerreiben ein schön feuerrothes Pulver geben. Die grasgrüne Lösung in concentrirter Schwefelsäure bleibt bei 100° noch unverändert und liefert mit Phenol und salpetriger Säure eine der Liebermann'schen ähnliche Reaction. Alkalien führen das Anhydrid leicht wieder in die Säure über, nicht so aber Säuren. Das Anhydrid wird bei etwa 190° braun, sintert langsam bei 200° zusammen und schmilzt bei 222°. Es läfst sich aus Eisessig, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff umkrystallisiren. Beim Einleiten von viel Ammoniak in eine Lösung des Anhydrids (1 g) in Chloroform (25 ccm) in der Wärme und Verdunstenlassen resultirt eine *Verbindung* $C_{28}H_{23}N_5O_3$ vom Schmelzpunkt 191 bis 192°, die in Alkalilaugen und starkem Alkohol unlöslich ist und beim Erwärmen mit Alkali Ammoniak entwickelt. Das bei der Destillation des Körpers mit Zinkstaub übergehende Product giebt die rothe Fichtenspanreaction des Pyrrols.

L. Knorr [2]) hat *Cynnamylhydrazin*, $C_{15}H_{14}N_2O$, durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Zimmtsäure oder deren Aethyläther auf 190° und Umkrystallisiren aus Alkohol in Nädelchen vom Schmelzpunkt 183° erhalten. Beim Erhitzen desselben tritt Zer-

---

[1]) Die angegebenen Analysenresultate stimmen durchaus nicht zu obiger Formel! (*B.*). — [2]) Ber. 1887, 1107.

setzung ein und es destillirt oberhalb 300° ein rasch erstarrendes Oel über. Das Product, welches Knorr für das *1,5-Diphenyl-3-pyrazolon*, $C_6H_5N=[-C(C_6H_5)=CH-CO-NH-]$, hält, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 251°, ist nicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, leichter in Alkalien und Säuren löslich.

E. v. Meyer[1]) berichtete über die Darstellung von ***Monojodbenzol*** aus *Phenylhydrazin* und über die titrimetrische Bestimmung des letzteren. Die Angabe von E. Fischer[2]), dafs bei der Einwirkung von Jod auf Phenylhydrazin neben Jodwasserstoff Diazobenzolimid und Anilin entstehen, trifft nur dann zu, wenn überschüssiges Phenylhydrazin vorhanden ist. Ist dagegen das Jod im Ueberschusse, so dafs mindestens 2 Mol. davon auf 1 Mol. Phenylhydrazin kommen, so entsteht Jodbenzol nach der Gleichung: $C_6H_5NH-NH_2 + J_4 = 3HJ + N_2 + C_6H_5J$. Wenn diese Reaction in stark verdünnter Lösung vor sich geht, so ist der Verlauf ein derartig glatter, dafs man mit Hülfe dieses Verhaltens das Phenylhydrazin titrimetrisch bestimmen kann. Man mifst zu diesem Zwecke ein überschüssiges Volum $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung ab, verdünnt mit Wasser, fügt die stark verdünnte Lösung des Phenylhydrazins oder seines Chlorhydrats hinzu und titrirt das frei gebliebene Jod mit schwefliger Säure oder unterschwefligsaurem Natrium zurück. 4 At. verbrauchtes Jod entsprechen 1 Mol. Phenylhydrazin. Jodsäure oxydirt diese Base in Gegenwart verdünnter Schwefelsäure ebenfalls leicht. Auch dieses Verhalten kann zur Bestimmung des Phenylhydrazins benutzt werden. Die Ausführung des Verfahrens ist die gleiche wie oben. Die Gegenwart von Anilin beeinflufst diese Bestimmungen nicht.

H. Thelen[3]) machte Mittheilungen über die Einwirkung von *Phenyl-* und *Methylphenylhydrazin* auf das *Oxynaphtochinon*[4]) aus Martiusgelb. — Er fand, dafs Phenylhydrazin (1 Mol.) in verdünnt-alkoholischer Lösung unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser mit

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 36, 115. — [2]) JB. f. 1877, 499. — [3]) Inaugural-Dissertation, Marburg 1887. — [4]) Diehl und Merz, JB. f. 1877, 651.

dem Oxynaphtochinon (1 Mol.) das sehr beständige *Oxynaphtochinonphenylhydrazid*, $C_{10}H_6O_2$–$N_2HC_6H_5$, liefert, welches mit Basen gut charakterisirte Salze, sowie ferner Aether, eine Acetylverbindung u. s. w. liefert. Zur Darstellung des Körpers wird das Oxynaphtochinon (8 g) in Alkohol (50 g von 96 Proc.) gelöst, eine Lösung von Phenylhydrazin (5 g) in 20 procentigem Alkohol (100 g), sodann noch ein kleiner Ueberschufs der Base zugesetzt und nach zwei Stunden mit 10 Vol. Wasser verdünnt, wobei sich die neue Verbindung als rothgelber, krystallinischer Niederschlag sofort abscheidet. Die Reinigung geschieht mit Hülfe des Baryum- oder zweckmäfsiger des Natriumsalzes. Ersteres wurde durch Vertheilen des rohen Productes in Wasser, Kochen, Zusatz von Ammoniak, Fällen des Filtrats mit Chlorbaryum, Lösen in heifsem Wasser, wobei ein grüner Rückstand (siehe weiter unten) blieb, und Erkaltenlassen in rothbraunen Nadeln oder goldgelben Blättchen erhalten. Das daraus durch verdünnte Salzsäure in der Wärme abgeschiedene Oxynaphtochinonphenylhydrazid krystallisirte aus Eisessig in gelben Nädelchen, welche bei 228 bis 230° unter Zersetzung schmolzen. Das Baryumsalz krystallisirt, wie schon erwähnt, in zwei Modificationen, von welchen die blätterige die weniger beständige ist, und welche sich nur in Gegenwart von Wasser in Alkohol lösen. Beide entsprechen der Formel $(C_{16}H_{11}N_2O_2)_2Ba \cdot 10H_2O$; sie färben sich beim Erhitzen oder längerem Aufbewahren unter Wasserverlust zuerst roth, dann fast schwarz, ohne dabei tiefere Zersetzungen zu erleiden. Das *Calciumsalz* (+ $6H_2O$) fällt in gelben, leicht unter Braunfärbung verwitternden Nädelchen aus. Das *Kalium*- und das *Natriumsalz* werden durch Lösen des Hydrazids in verdünnter Alkalilauge und Versetzen des Filtrats mit überschüssiger, concentrirter Lauge als rothgelbe, krystallinische Fällungen erhalten. Das Natriumsalz krystallisirt aus Alkohol oft in kleinen, rosettenförmig vereinigten Nadeln. Das durch Ausfällung gewonnene *Silbersalz* wird rasch in der Wärme, langsam in der Kälte schwarz. Die übrigen *Salze* sind meistens gelbe oder rothe, krystallinische Niederschläge. Das *Blei*- und das *Quecksilberoxydsalz* sind in Alkohol unlöslich. Der *Aethyläther*, $C_{10}H_5(N_2HC_6H_5)O(OC_2H_5)$,

welcher nach drei verschiedenen Methoden dargestellt wurde, schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig bei 172 bis 173° und bildete gelbe oder rothe, in Alkalien kaum lösliche Nadeln. Der *Methyläther* schmolz bei 172 bis 174°. — *Oxynaphtochinon* liefert beim Erhitzen mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure seinen in Alkalien unlöslichen, in gelben Nädelchen krystallisirenden und bei 120 bis 126° schmelzenden *Aethyläther*, welcher auch mit Hülfe von Jodäthyl darstellbar ist. — Die *Monoacetylverbindung*, $C_{18}H_{14}N_2O_3$, des Hydrazids krystallisirt aus Alkohol in rothen, bei 178 bis 179° schmelzenden Nadeln. Sie wird durch Natronlauge leicht verseift. Das *Monobromderivat*, $C_{16}N_{11}BrN_2O_2$, wird am besten durch Suspendiren des Hydrazids in Schwefelkohlenstoff, tropfenweisen Zusatz von Brom, bis das Hydrazid tiefroth geworden ist, und Umkrystallisiren aus Eisessig gewonnen. Es resultirt dabei in rothen, bei 196 bis 198° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Beim Behandeln mit wässeriger Natronlauge geht das Product, ohne dafs sich dabei viel löst, in eine in heifsem Wasser lösliche Natriumverbindung über. Das Hydrazid reagirt auch mit *Aldehyden* und mit *Aceton*. — *Benzylidendioxynaphtochinonphenylhydrazid*, $C_{39}H_{23}N_4O_4$, wurde durch Lösen jenes Hydrazids (2 g) in wenig Alkohol, Versetzen des Filtrats mit *Benzaldehyd* (2 g), Kochen und Auswaschen der Fällung als rothes, krystallinisches, in Alkohol, wässerigen Alkalien und Säuren unlösliches, oberhalb 270° schmelzendes Pulver gewonnen. In alkoholischer Natronlauge löst es sich unter Bildung einer in Wasser unlöslichen *Natriumverbindung*. *Aethylidendioxynaphtochinonphenylhydrazid*, $C_{34}H_{26}N_4O_4$, ergab sich durch dreistündiges Erhitzen des Oxynaphtochinonphenylhydrazids (5 g) mit absolutem Alkohol (50 g) und *Acetaldehyd* (25 g) auf 100° und Ausziehen der dunkelrothen Fällung mit heifser Natronlauge. Es ist schwer in Alkohol, Benzol und Eisessig, nicht in wässerigen, aber in alkoholischen Alkalien löslich. Aus Anilin oder Chloroform, von welchen es in der Siedehitze ziemlich leicht aufgenommen wird, scheidet es sich in Krystallen wieder aus. Der reine Körper wird bei 250° dunkler und bei 258° ganz schwarz, indem er unter Zersetzung schmilzt.

Das *Acetonderivat*, $C_{35}H_{28}N_4O_4$, läfst sich am besten durch dreistündiges Erhitzen des *Oxynaphtochinonphenylhydrazids* (3 g) mit überschüssigem *Aceton* auf 100°, Verdunstenlassen, öfteres Behandeln des Rückstandes zunächst mit kalter und dann mit kochender, wässeriger Alkalilauge, späteres Lösen in alkoholischem Alkali, Fällen des Filtrats mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Chloroform gewinnen. Es resultirt dabei in rothgelben, mikroskopischen Nädelchen, welche von 210° ab sich dunkelroth färben und bei 245 bis 250° unter Zersetzung schmelzen. *Acetessigäther* (4 g) lieferte bei sechsstündigem Erhitzen mit Alkohol und *Oxynaphtochinonphenylhydrazid* (0,7 g) auf 100° eine tiefrothe Flüssigkeit neben einem Niederschlage. Letztere *Verbindung* war in wässeriger Alkalilauge unlöslich. Die Reduction des *Oxynaphtochinonphenylhydrazids* (5 g) in alkoholische Lösung mit saurer, wässeriger Zinnchlorürlösung gelang nur bei längerem Erhitzen. Das Filtrat ergab durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen der Lösung im Schwefelwasserstoffstrome eine Ausscheidung tief dunkelblauer Nädelchen, welche schwer in Benzol, leichter in Eisessig, sehr schwer in Wasser löslich waren und bei 188° unter Zersetzung schmolzen. Die Substanz löst sich theilweise in wässerigem Alkali. Diese Lösung ist bei auffallendem Lichte roth, bei durchfallendem grün gefärbt. Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird der Körper durch Wasser unverändert wieder abgeschieden. Beim Versetzen der obigen entzinnten und eingedampften Lösung mit Eisenchlorid entsteht Oxynaphtochinon. — *Benzylidendioxynaphtochinonphenylhydrazid* läfst sich nicht in alkalischer und nur schwer in saurer Lösung reduciren. Versuche zur Spaltung oder Oxydation des Oxynaphtochinonphenylhydrazids führten nicht zu brauchbaren Resultaten. Die oben erwähnte, bei der Darstellung des *Oxynaphtochinonphenylhydrazids* als Nebenproduct bei der Reinigung des Baryumsalzes des letzteren auftretende grüne, in heifsem Wasser unlösliche Substanz kann auch auf folgende Weise erhalten werden. Jenes Hydrazid wird mit alkoholischem Ammoniak zwei Stunden im Wasserbade unter Druck erhitzt, die tiefrothe Lösung mit Chlorbaryum versetzt und der ausfallende

grüne Niederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht. Der grüne Rückstand, welcher ebenfalls ein *Baryumsalz* zu sein scheint, ist in Alkohol fast unlöslich. Auch aus dem Baryumsalz des Hydrazids läfst sich mit Hülfe von alkoholischem Ammoniak jenes grüne Product gewinnen. Beim Zerlegen des letzteren mit Alkohol und Essigsäure resultirt eine gelbrothe Fällung von den Eigenschaften des Oxynaphtochinonphenylhydrazids. — Als *Oxynaphtochinon* (5 g) mit absolutem Alkohol (einigen Cubikcentimetern) und *Benzaldehyd* (5 g) im geschlossenen Rohre sechs Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt wurde, schieden sich rothe Nädelchen (siehe unten) aus, welche nach dem Abfiltriren wiederholt mit Alkohol ausgekocht wurden. Das tiefrothe Filtrat und die alkoholischen Auszüge lieferten durch Versetzen mit concentrirter Natronlauge eine Fällung einer rothen, nicht in Wasser und schwer in verdünntem Alkohol löslichen *Natriumverbindung*, welche nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol in Eisessig gelöst wurde. Aus der Lösung fällte Wasser das freie *Benzylidendioxynaphtochinon*, $C_{27}H_{16}O_6$, als hellgelbe, in Alkohol und Benzol lösliche, leichter in Chloroform, nicht in Benzin lösliche Masse aus. Dasselbe liefs sich durch Vermischen der Lösung in Chloroform oder Benzol mit Benzin und Verdunsten in krystallinischer Form erhalten und schmolz unter Zersetzung bei 211 bis 214°. Bei der Reaction dieser Substanz mit *Phenylhydrazin* in alkoholischer Lösung entsteht obiges *Benzylidendioxynaphtochinonphenylhydrazid.* Das Benzylidendioxynaphtochinon wird in der Wärme durch Zinnchlorür in alkoholischer oder essigsaurer Lösung sehr rasch reducirt. Wasser fällt nunmehr eine weifse, voluminöse Masse (*Benzylidendioxynaphtohydrochinon?*), die aus verdünnter Essigsäure krystallisirt, aber an der Luft rasch dunkelgrün wird. Durch Behandlung des Benzylidendioxynaphtochinons mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 in essigsaurer Lösung und Fällen mit Wasser resultirte ein hellgelbes, bei 135 bis 140° schmelzendes *Product.* Die bei der Darstellung des Benzylidendioxynaphtochinons entstandenen, in Alkohol unlöslichen, rothen Nädelchen waren ziemlich schwer in Nitrobenzol, leicht in Chloroform löslich und konnten aus beiden umkrystallisirt werden.

Sie schmolzen oberhalb 250° und lieferten mit alkoholischer Natronlauge ein blaugrünes, in Alkohol unlösliches *Natriumsalz*, welches von Salzsäure wieder in die ursprüngliche *Verbindung* verwandelt wurde. Diese löste sich in concentrirter Schwefelsäure unverändert mit grüner Farbe. Sie enthält weniger Sauerstoff als das Benzylidendioxynaphtochinon. Schoch fand, dafs dieselbe das *Anhydrid* des letzteren ist. — Um die Einwirkung von *Methylphenylhydrazin* auf *Oxynaphtochinon* zu studiren, wurde letzteres (30 g) mit Eisessig (250 ccm) und Methylphenylhydrazin gekocht, bis Alles in Lösung gegangen war, sodann in Wasser gegossen und die Fällung wiederholt längere Zeit mit kalter Natronlauge geschüttelt. Dabei ergab sich eine dunkelblaue Lösung und ein schwarzbrauner Rückstand. Erstere lieferte durch Uebersättigen mit Salzsäure einen dunkelblauen Niederschlag, welcher, nach wiederholtem Lösen und Ausfällen, aus 50 procentigem Alkohol umkrystallisirt wurde. Das Product war in kaltem und leichter in heifsem Wasser löslich, krystallisirte aus einem Gemische von Alkohol mit Chloroform in büschelförmig gruppirten, schwarzbraunen Nädelchen und schmolz bei 195 bis 198° unter Zersetzung. Die Formel dieser *Verbindung* bleibt noch festzustellen; vielleicht ist sie $C_{21}H_{16}N_2O_6$. Der obige, in Natronlauge unlösliche, schwarzbraune Körper war schwer in Chloroform, Alkohol, Eisessig, Benzol und Aether löslich. Er wurde aus concentrirter Chloroformlösung durch Alkohol gefällt, in heifsem Eisessig gelöst, die nach dem Erkalten filtrirte Lösung wurde mit Thierkohle gekocht, das Filtrat theilweise mit Natronlauge neutralisirt und mit Wasser gefällt. Das nunmehr braunrothe *Product* wurde bei 85° dunkler, später schwarz und schmolz alsdann bald. Seine Formel ist noch nicht festgestellt worden.

J. H. Ziegler [1]) fand, im Gegensatze zu den Angaben Münchmeyer's [2]), dafs *Tetramethyldiamidobenzophenon* sich mit *Phenylhydrazin* leicht condensiren läfst. Man löst das Keton

---

[1]) Ber. 1887, 1111. — [2]) Dieser JB.: Aldehyde: Reactionen einiger Dialdehyde und Ketone.

(1 Mol.) in überschüssiger, verdünnter Salzsäure, fügt die Auflösung der äquivalenten Menge salzsauren Phenylhydrazins hinzu und erwärmt, wobei die Flüssigkeit intensiv gelb wird. Beim Neutralisiren der erkalteten Lösung fällt das *Hydrazid*, $[(CH_3)_2N-C_6H_4-]_2=C=N-NHC_6H_5$, des Tetramethyldiamidobenzophenons aus. Dasselbe ist nicht in Wasser, dagegen leicht und mit gelber Farbe in verdünnten Säuren löslich. Aus Alkohol krystallisirt es in Nädelchen vom Schmelzpunkt 174 bis 175° (unzersetzt). Auch Aether nimmt es ziemlich leicht, Eisessig leicht, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und Benzol sehr leicht auf. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt hinaus entwickelt die Verbindung einen an Isonitril erinnernden Geruch. Die Lösung des Körpers in überschüssiger, concentrirter Salzsäure ist roth bis grün gefärbt und wird auf Zusatz von Eis zuerst roth, dann gelb. Das Hydrazid giebt mit Phenol, salpetriger Säure und Schwefelsäure sehr schön die Liebermann'sche Reaction. Die alkoholische Lösung des Hydrazids wird durch etwas Chloranil sofort schön grün und später braun gefärbt. Auch Kaliumdichromat, Eisenchlorid u. s. w. erzeugen in saurer Lösung den grünen *Farbstoff*. Dieser scheidet sich aus der mit Soda neutralisirten, verdünnten, salzsauren Lösung des Hydrazids auf Zusatz von Kaliumdichromat in glatter Ausbeute in grünen Flocken ab. Er ist mit rein grüner Farbe in Essigsäure löslich und wird durch starke Mineralsäuren braun gefärbt. Alkalien stellen bei sofortigem Zusatze die grüne Farbe wieder her.

Derselbe[1]) erhielt *Roshydrazin*, einen Repräsentanten einer neuen Classe von *Farbstoffen*, durch Diazotiren von *Rosanilin* (5 g) mit concentrirter Salzsäure (30 ccm), Wasser (70 ccm) und Natriumnitrit (3,5 g gelöst in 10 ccm Wasser) unter guter Kühlung und Eingiefsen der Lösung in eine abgekühlte Lösung von Zinn (12 g) in Salzsäure (30 ccm). Das in grün schillernden Krystallen ausfallende Roshydrazin (13 g) ist leicht in Wasser, kaum in concentrirter Salzsäure löslich. Seine Nüance ist etwas blauer als diejenige des Fuchsins. Der Körper reducirt Fehling'-

[1]) Ber. 1887, 1557.

sche Lösung schon in der Kälte sofort. Er ist ein kräftiger *Farbstoff* und färbt mit Tannin gebeizte Baumwolle intensiv braunroth. Beim Erwärmen desselben mit *Ketonen*, *Aldehyden* u. s. w. resultiren *Condensationsproducte*, so mit *Ameisensäure* ein rother, mit *Aceton*, *Aldehyd*, *Brenztraubensäure* und *Benzophenon* roth- bis blauviolette, mit *Benzaldehyd* und *Acetessigäther* schön blaue *Farbstoffe*, mit *Dextrose* ein graublauer Farbstoff. Diese Producte lösen sich leicht in Alkohol, aber schwer oder nicht in Wasser. Mit *Benzaldehydsulfosäure* resultirt dagegen ein in Wasser löslicher blauer *Farbstoff*. Diese Farbstoffe können auch leicht direct auf der Faser erzeugt werden. — *Säurefuchsin* liefert in analoger Weise *Roshydrazinsulfosäuren*, welche sehr leicht löslich sind und durch Condensation in Wasser lösliche *Farbstoffe* liefern. — *Diazotirtes Safranin* liefert durch Reduction mit Zinnchlorür einen rothen *Farbstoff*, der Fehling'sche Lösung nicht reducirt und sich mit Ketonen oder Aldehyden nicht verbindet.

W. Wislicenus[1]) fand, dafs *Phenylhydrazin* sich sowohl mit *Phtalid* (vgl. auch V. Meyer und F. Münchmeyer[2]) als mit *Valerolacton* verbindet, und zwar ohne Austritt von Wasser. Man erwärmt *Phtalid* (2 Thle.) mit *Phenylhydrazin* (3 Thln.) sechs bis acht Stunden auf dem Wasserbade und läfst dann erkalten, wobei sich die *Verbindung* $C_8H_6O_2 . C_6H_5N_2H_3$ von Phtalid mit Phenylhydrazin in feinen Nädelchen abscheidet, namentlich nach Zusatz von Aether (3 Vol.). Aus heifsem Alkohol krystallisirt der Körper in sehr feinen Nädelchen. Derselbe ist nicht in Aether, kaltem Wasser und Benzol, schwer in heifsem Wasser und kaltem Alkohol, viel leichter in kochendem Alkohol löslich. Er schmilzt bei 173 bis 174° unter Zerfall in die Componenten, welche sich beim Erkalten wieder vereinigen. Die Substanz wird von verdünnter Kalilauge und verdünnten Säuren in der Siedehitze sofort zerlegt. Die farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch eine Spur eines Oxydationsmittels (z. B. Eisenchlorid) intensiv rothviolett gefärbt.

---

[1]) Ber. 1887, 401. — [2]) JB. f. 1886, 1664.

Zugesetztes Wasser zerstört diese Färbung wieder. Wahrscheinlich ist die obige Verbindung das *Hydrazid*, $C_6H_4=[-CH_2OH, -CON_2H_2C_6H_5]$, der *o-Oxymethylbenzoësäure*. — Wenn in analoger Weise 2 Thle. *Valerolacton* mit 3 Thln. Phenylhydrazin etwa zehn Stunden auf dem Wasserbade erhitzt werden und nach dem Erkalten das doppelte Volum Aether hinzugesetzt wird, so scheidet sich bei längerem Stehen die Verbindung $C_{11}H_{16}N_2O_2$ ab, welche aus Chloroform oder Wasser in weifsen, bei 76 bis 79° schmelzenden Nädelchen krystallisirt, sich leicht in Alkohol, Wasser, Benzol und Chloroform, nicht in Aether löst. Dieselbe wird durch Alkalien und Säuren in der Hitze in Valerolacton und Phenylhydrazin gespalten und giebt nach der Auflösung in concentrirter Schwefelsäure mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung. — Wird analog E. Fischer's[1]) Vorschrift für den Nachweis von *Aldehyden* und *Ketonen* eine verdünnt-alkoholische Lösung von *Phtalid* (selbst fünf Stunden lang) mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin (2 Thln.) und krystallisirtem, essigsaurem Natrium (3 Thln.) auf dem Wasserbade erhitzt, so entstehen nur Spuren der obigen Verbindung.

J. H. Ziegler und M. Locher[2]) berichteten über die *Tartrazine*, eine neue Classe von *Farbstoffen*. — *Monophenylizindioxyweinsäure*, $C_{10}H_8N_2O_5$, wurde durch Versetzen einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin (10 g) in Wasser (300 ccm) mit einer solchen von dioxyweinsaurem Natrium (20 g in 60 ccm 18 procentiger Salzsäure) und mehrstündiges Stehenlassen in der Kälte in hellgelben, federförmig gruppirten Nadeln erhalten. Die Ausbeute war sehr gut. Die Säure schmilzt nach schon zuvor begonnener Zersetzung bei 218°. Sie löst sich kaum in kaltem, schwer in heifsem Wasser, sehr schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht in heifsem Alkohol und Eisessig. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit brauner Farbe unverändert auf. Eine wässerige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid roth gefärbt und durch Chlorkalk braun gefällt. Die Verbindung zersetzt sich erst bei längerem Kochen der

---

[1]) JB. f. 1884, 1623. — [2]) Ber. 1887, 834.

wässerigen oder salzsauren Lösung. Im letzteren Falle, ebenso wie beim Kochen mit Alkalilaugen, entsteht viel Phenylhydrazin. In der Wärme läfst sich die Säure mit primären und secundären Hydrazinen weiter condensiren, nicht aber in der Kälte. Bei der Reduction mit Natriumamalgam resultirt Anilin neben einer *Amidosäure* (eine *Oxyasparaginsäure?*). Das *Silbersalz* der Monophenylizindioxyweinsäure ist ein orangegelber, am Lichte olivengrün werdender Niederschlag. Das *Natriumsalz* wird durch Alkohol in gelblichen Blättchen gefällt. Das *Baryumsalz* resultirte als gelber, in kaltem Wasser schwer, in heifsem, anscheinend mit Zersetzung, leichter löslicher Niederschlag, der nach zweitägigem Trocknen im Exsiccator der Formel $[-O_2C-C(=N_2H-C_6H_5)-C(OH)_2-CO-]=Ba.3H_2O$ entsprach. — *Diphenylizindioxyweinsäure*, $C_{16}H_{14}O_4N_4$, wurde durch $^1/_2$ stündiges Erwärmen einer Lösung von 50 g dioxyweinsaurem Natrium in 100 ccm Wasser und 100 ccm Salzsäure mit einer Lösung von 100 g salzsaurem Phenylhydrazin in 500 ccm Wasser auf dem Wasserbade dargestellt, wobei ein orangegelber, dickflüssiger Brei entstand. Die Ausbeute war sehr gut. Die Säure bildet ein orangegelbes, in Wasser sehr schwer, in warmem Alkohol und Eisessig leicht lösliches Pulver. Sie schmilzt nach vorhergegangener Zersetzung oberhalb 200°. Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche neutrale und schwer lösliche saure *Salze*. Wenn sie mit wässerigem Ammoniak übergossen und die rasch abfiltrirte Lösung sofort mit überschüssigem Alkohol versetzt wird, so fällt das *neutrale Ammoniumsalz* in hellgelben Blättchen nieder. Dasselbe ist ziemlich unbeständig und geht schon beim Liegen an der Luft theilweise in das *saure* Salz, $NH_4-CO_2-C(NH-NC_6H_5)-C(NH-NC_6H_5)-CO_2H$, über, welches letztere auch leicht aus warmer Flüssigkeit resultirt, und zwar in schwer löslichen, ziegelrothen Nädelchen. Ein über Chlorcalcium getrocknetes Präparat enthielt noch 1 Mol. Krystallwasser. Das *neutrale Natriumsalz* bildet leicht lösliche, citronengelbe, das *saure* Salz schwer lösliche, ziegelrothe Nadeln. Das aus dem neutralen Ammoniumsalze gewonnene *Baryumsalz* zeigte die Zusammensetzung $[-C(=N_2H-C_6H_5)CO_2-]_2Ba.4H_2O$. Das *Bleisalz* und das in Essigsäure

lösliche *Aluminiumsalz* bilden gelbe Niederschläge. Aus einer Lösung des sauren Ammoniumsalzes in viel heifsem Wasser fällt überschüssiges Silbernitrat die Verbindung (*Imidsilber*), $AgN=[-CO-C(=N_2HC_6H_5),-CO-C(=N_2HC_6H_5)]$, als ziegelrothe, am Lichte schön zinnoberroth werdende Masse aus. Bei der Reduction der vorliegenden Säure mit Natriumamalgam ergeben sich Anilin und Diamidobernsteinsäure. Durch Erhitzen der Diphenylizindioxyweinsäure mit Acetanhydrid auf dem Wasserbade und Verdünnen der klaren, rothen Lösung mit Alkohol resultirt in rothen, in kaltem Alkohol fast unlöslichen, bei 234° schmelzenden Nadeln das *Monoacetylanhydrid*, $C_{18}H_{13}N_4O_4$, der Säure. Dasselbe ist in den meisten Lösungsmitteln nicht, in Eisessig und Acetanhydrid leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es ebenfalls unzersetzt auf. Der Körper entsteht auch bei längerem Kochen der Säure mit Eisessig. — Beim Vermengen gleichmolekularer Mengen von phenylhydrazinmonosulfosaurem Natrium in wässeriger und von dioxyweinsaurem Natrium in salzsaurer Lösung in der Kälte fällt nach längerem Stehen das *Natriumsalz* der *Sulfosäure* der *Monophenylizindioxyweinsäure* in mikrokrystallinischen, sehr schwer in Alkohol, leicht in reinem Wasser löslichen, hellgelben Nadeln aus. Die freie Sulfosäure liefs sich daraus durch Salzsäure nicht abscheiden. Das *Natriumsalz*, $[-C(CO_2H)=N_2H_{[1]}-C_6H_4-S_{[4]}O_3Na]_2$, der *Diphenylizindioxyweinsäure* wird durch Erwärmen einer Lösung von Phenylhydrazinmonosulfosäure (10 g) in Wasser (40 ccm) und wenig Natronlauge mit einer Auflösung von dioxyweinsaurem Natrium (5 g) in Wasser (10 ccm) und Salzsäure (10 ccm) als orangefarbiger Niederschlag erhalten. Das getrocknete, orangegelbe, leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösliche Product wird seit zwei Jahren unter dem Namen *Tartrazin* in den Handel gebracht. Es färbt Wolle schön gelb und ist lichtbeständig. — Die vom *Tolyl-*, *Xylyl-*, *Cumidyl-*, *α-* und *β-Naphtylhydrazin* aus dargestellten *Homologen* der Diphenylizindioxyweinsäure und ihrer *Sulfosäure* zeigen im Allgemeinen mit steigendem Molekulargewicht eine mehr röthliche Nüance. Nur die Derivate aus α-Naphtylhydrazin

sind orangerothe Farbstoffe. Die Monohydrazindioxyweinsäuren zeigen nur geringe Affinität zur Faser.

A. Michaelis und F. Schmidt[1]) haben isomere *Mono-* und *Dibenzoylphenylhydrazine* dargestellt. — Um *Natriumphenylhydrazin*[2]) zu erhalten, wurde Natrium (8 g) in Phenylhydrazin (60 g) gelöst und sodann im Vacuum destillirt, wobei die Natriumverbindung als gelbrothe, durchsichtige Masse hinterblieb, welche unter Benzol gepulvert und mit solchem gewaschen wurde. In analoger Weise läfst sich auch *Kaliumphenylhydrazin* gewinnen. — Beim Versetzen des unter Aether oder Benzol befindlichen Natriumphenylhydrazins mit durch Aether verdünntem Acetyl- oder Benzoylchlorid in der Kälte entsteht das *symmetrische Monoacetyl-* resp. *Monobenzoylphenylhydrazin* von E. Fischer[3]) neben wenig Diacetyl- resp. Dibenzoylphenylhydrazin. Bei starker Abkühlung wirken jene Chloride nicht resp. kaum auf die Natriumverbindung ein. Wenn man jedoch nur mit Eis kühlt und das Gefäfs zeitweise aus dem Kühlraume entfernt, so bilden sich neben den symmetrischen auch die *unsymmetrischen* Verbindungen (Monoacetyl- und Monobenzoylphenylhydrazin), welche sich den Gemischen mit ersteren durch Aether entziehen lassen. Die unsymmetrischen Verbindungen (z. B. Benzoylphenylhydrazin) entstehen nach der einfachen Reaction $C_6H_5N(Na)NH_2 + C_6H_5COCl = C_6H_5N(COC_6H_5)NH_2 + NaCl$, während die symmetrischen (z. B. Benzoylphenylhydrazin) sich nach den zwei Phasen $C_6H_5N(Na)NH_2 + C_6H_5COCl = C_6H_5N(Na)NH{-}COC_6H_5 + HCl$ und $C_6H_5N(Na){-}NH{-}COC_6H_5 + HCl = C_6H_5{-}N_2H_2{-}COC_6H_5 + NaCl$ bilden müssen. — Das *unsymmetrische Monobenzoylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(COC_6H_5)NH_2$, wurde durch Versetzen von Natriumphenylhydrazin (aus 8 g Natrium) mit Benzol (500 ccm), Kühlen mit Eiswasser und allmählichem Zusatz von mit Benzol (40 ccm) verdünntem Benzoylchlorid (48 g) unter zeitweisem Herausheben des Kolbens aus dem Eiswasser, Abdestilliren, wiederholtes Ausziehen mit Aether und Verdunsten dieser Lösung in rohem Zustande gewonnen. Durch Zusatz von wenig Wasser

[1]) Ber. 1887, 43. — [2]) Michaelis, JB. f. 1886, 1075. — [3]) JB. f. 1877, 497.

und überschüssiger, concentrirter Salzsäure, Absaugen der erstarrten Masse, Waschen mit salzsäurehaltigem Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus solchem ergab sich das *Chlorhydrat*, $C_6H_5N(COC_6H_5)NH_2.HCl$, des unsymmetrischen Monobenzoylphenylhydrazins in farblosen, bei 202° schmelzenden, in salzsäurehaltigem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslichen Nadeln. Aus dessen warmer, wässeriger Lösung schied Soda die freie Base als krystallinisch erstarrendes Oel ab. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser resultirte die Base in farblosen, bei 70° schmelzenden, sehr leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslichen Nadeln. Wasser zerlegt jenes Chlorhydrat theilweise. Fehling'sche Lösung wird von der Base in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte nicht reducirt. Aus ammoniakalischer Silberlösung ist daraus selbst in der Hitze kein Silber abzuscheiden. Gelbes Quecksilberoxyd wird von einer Chloroformlösung der Base nicht verändert. Concentrirte Salzsäure spaltet die letztere bei 150° in Benzoësäure und Phenylhydrazin. Aus einer wässerigen Lösung des Chlorhydrats fällt Natronlauge das sehr schwer lösliche *Natriummonobenzoylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(COC_6H_5)N(Na,H)$, als dicken, weifsen Niederschlag, aus welchem durch Wasser oder Kohlensäure das Benzoylphenylhydrazin zurückgebildet wird. — Beim Umkrystallisiren des rohen Chlorhydrats des unsymmetrischen Monobenzoylphenylhydrazins aus salzsäurehaltigem Wasser hinterbleibt *unsymmetrisches Dibenzoylphenylhydrazin*, $C_6H_5N_2H(COC_6H_5)_2$, welches aus Alkohol in farblosen, bei 178° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Unterschiedlich von dem bei gleicher Temperatur schmelzenden, symmetrischen Dibenzoylphenylhydrazin [1]) reducirt das unsymmetrische Derivat eine alkoholische, ammoniakalische Silberlösung nicht. Das unsymmetrische Dibenzoylphenylhydrazin entsteht auch beim Versetzen einer ätherischen Lösung des unsymmetrischen Monobenzoylderivats mit Benzoylchlorid. — Natrium- oder besser Kaliumphenylhydrazin giebt mit Acetylchlorid in Gegenwart von

---

[1]) E. Fischer, JB. f. 1875, 704; f. 1877, 497.

Aether und unter mäfsiger Abkühlung ebenfalls eine in Aether leicht lösliche Base, welche in Form ihres Chlorhydrats abgeschieden werden kann. Nebenher entsteht ein *Diacetylphenylhydrazin*, welches aus einem Gemische von Aether und Chloroform bei sehr niedriger Temperatur in weifsen Warzen erscheint, bei 106° schmilzt, sehr leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Aether löslich ist und Fehling'sche Lösung, sowie in Chloroformlösung auch gelbes Quecksilberoxyd nicht reducirt. Wenn man (vgl. E. Fischer a. a. O.) das symmetrische *Monoacetylphenylhydrazin* mit überschüssigem Acetanhydrid nicht zu lange kocht, sodann mit Wasser versetzt, eindampft und mit Aether auszieht, so resultirt eine jenem Diacetylphenylhydrazin sehr ähnliche Verbindung. Bei langem Kochen resultiren dagegen ölige Producte, die nicht fest werden. Natriumphenylhydrazin liefert in Gegenwart von Aether und beim Kühlen durch Eis und Kochsalz mit Acetanhydrid nur das bei 128° schmelzende *symmetrische Monoacetylphenylhydrazin* [1]).

Dieselben [2]) haben jetzt definitiv nachgewiesen, dafs die von Ihnen [3]) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf *Natriumphenylhydrazin* erhaltene Base $C_6H_5N_2(COC_6H_5)H_2$ das unsymmetrische *Monobenzoylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(COC_6H_5)NH_2$, vorstellt. Das aus dieser Base durch Einwirkung von Benzoylchlorid erhaltene *Dibenzoylphenylhydrazin* [3]) hat sich nunmehr als völlig identisch erwiesen mit dem von E. Fischer [4]) aus Monobenzoylphenylhydrazin oder phenylhydrazinsulfosauren Salzen gewonnenen Dibenzoylphenylhydrazin. Die Angabe Fischer's, dafs das letztere in „alkoholischer" Lösung eine ammoniakalische Silberlösung reducire, beruhte nämlich nach einer brieflichen Mittheilung des Letzteren auf einem Druckfehler und mufste es heifsen „alkalischer" statt „alkoholischer", und bei dieser Prüfungsweise verhalten sich die beiden Producte völlig gleich. — Dieselben schlagen vor, die *unsymmetrischen Derivate* des *Phenyl-*

---

1) JB. f. 1877, 497. — 2) Ber. 1887, 1713. — 3) Siehe die vorstehende Abhandlung. — 4) JB. f. 1876, 704; f. 1877, 497.

hydrazins mit α- und die *symmetrischen* mit β- zu bezeichnen. In den ersteren ist die Gruppe NH, in letzteren der Rest NH_2 substituirt. — Bei der Darstellung des *unsymmetrischen* oder *α-Benzoylphenylhydrazins* [1]) ist es zweckmäſsig, aus dem ätherischen Auszuge in Lösung gegangenes Phenylhydrazin durch Kohlensäure auszufällen, das aus dem Filtrate durch Verdunsten gewonnene rohe Benzoylphenylhydrazin in das Sulfat überzuführen, dieses umzukrystallisiren u. s. w. Das *Bromhydrat*, $C_6H_5N(COC_6H_5)NH_2.HBr$, schmilzt bei 191°. Das *Sulfat*, $[C_6H_5N(COC_6H_5)NH_2]_2.H_2SO_4$, bildet bei 191° unter Zersetzung schmelzende, schwer in kaltem, leichter in heiſsem Wasser und in Alkohol lösliche Nadeln. Das in Wasser sehr leicht lösliche *Nitrat*, $C_6H_5N(COC_6H_5)NH_2.HNO_3$, stellt lange, unter Zersetzung bei 145° schmelzende Blättchen vor. Das *Pikrat* resultirt aus alkoholischer Flüssigkeit in Krystallen vom Schmelzpunkt 122°. Es kann nicht unzersetzt umkrystallisirt werden. In stark saurer Lösung erzeugt das α-Benzoylphenylhydrazin mit Natriumnitrit sogleich einen weiſsen, krystallinischen Niederschlag, der sich langsam in der Kälte und rasch in der Wärme zersetzt, wobei Stickoxydul und *Benzoylanilin*, $C_6H_5NHCOC_6H_5$, entstehen. Diese Reaction verläuft nach der Gleichung: $C_6H_5N(COC_6H_5)NH_2 + NO_2H = C_6H_5NHCOC_6H_5 + N_2O + H_2O$. Wird dagegen eine neutrale Lösung von salzsaurem α-Benzoylphenylhydrazin mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, so entsteht ein Niederschlag, welcher bald gelb wird und beim Erwärmen ohne Entwickelung von Gas zu einem Oele zerflieſst. Letzteres ist *Diazobenzolimid*, $C_6H_5N_3$, welches nach der Gleichung: $C_6H_5N(COC_6H_5)NH_2 + NO_2H = C_6H_5N_3 + C_6H_5CO_2H + H_2O$ entstanden ist. *α-Benzoyl-β-acetylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(COC_6H_5)NHCOCH_3$, ergiebt sich durch Erhitzen von α-Benzoylphenylhydrazin mit Acetanhydrid auf 180°. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, bei 152 bis 153° schmelzenden Nadeln. Dasselbe Product resultirt aus Benzoylchlorid und *β-Acetylphenylhydrazin* (Schmelzpunkt 128,5° [2]), wenn man eine

---

[1]) Dieselben a. a. O. — [2]) JB. f. 1877, 497.

ätherische Lösung des Chlorides mit dem Acetylphenylhydrazin auf 100° erhitzt und den Verdunstungsrückstand des Filtrats aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Wie schon oben erwähnt wurde, geben *α*- und *β*-*Monobenzoylphenylhydrazin* mit Benzoylchlorid ein und dasselbe *Dibenzoylphenylhydrazin*. — Dieselben stellten auch *Harnstoffderivate* des *α*-Benzoylphenylhydrazins dar. Um *Benzoylphenylsemicarbazid*, $C_6H_5N(COC_6H_5)NH-CO-NH_2$, zu gewinnen, wird eine schwach saure Lösung der Base mit etwas überschüssigem, cyansaurem Kalium versetzt und das ausgefallene Product aus alkoholischer Lösung durch Benzol niedergeschlagen. Es resultiren weifse, bei 202 bis 203° schmelzende, krystallinische Krusten. *Diphenylbenzoylsulfosemicarbazid*, $C_6H_5N(COC_6H_5)NH-CS-NHC_6H_5$, fällt bei kurzem Erwärmen einer alkoholischen Lösung der Base mit der berechneten Menge Phenylsenföl als krystallinisches Pulver nieder. Es schmilzt bei 310°, ist schwer auch in heifsem Alkohol, sehr schwer in Aether, Benzol und Chloroform löslich und färbt Fehling'sche Lösung in der Kälte grün, in der Hitze grünblau. — Mit *Aldehyden* und *Ketonen* setzt sich das *α*-*Benzoylphenylhydrazin* unter Wasseraustritt leicht um, wobei gut krystallisirende Verbindungen entstehen. *Benzylidenbenzoylphenylhydrazid*, $C_6H_5N(COC_6H_5)-N=CH-C_6H_5$, ergiebt sich nach gelindem Erwärmen von Benzaldehyd (1 Mol.) mit der Base (1 Mol.) in alkoholischer Lösung beim späteren Erkalten in dünnen, bei 122° schmelzenden, kaum in Wasser, leicht in Alkohol löslichen Nadeln. Es reducirt Fehling'sche Lösung erst beim Kochen. Mit Acetanhydrid liefert das *Benzylidenphenylhydrazin* bei 200° leicht *Benzylidenacetphenylhydrazid* der Formel $C_6H_5N(COCH_3)N=CHC_6H_5$. *Acetonbenzoylphenylhydrazid*, $C_6H_5N(COC_6H_5)N=C(CH_3)_2$, wurde durch Erwärmen der Base mit Aceton, Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung und Erkaltenlassen in prismatischen, bei 115,5° schmelzenden, sehr leicht in Aceton und Alkohol, etwas schwerer in Aether, kaum in Wasser löslichen Krystallen erhalten. *Acetophenonbenzoylphenylhydrazid*, $C_6H_5N(COC_6H_5)N=C(C_6H_5, CH_3)$, ergiebt sich durch längeres Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von Acetophenon und

α-Benzoylphenylhydrazin in farblosen, bei 124° schmelzenden, nicht in Wasser, leicht in Alkohol löslichen Nadeln.

G. Pellizzari[1]) hat weiter[2]) über die isomeren *Phtalophenylhydrazide* berichtet. *Anilophtalimid*[3]) und *Phtalophenylhydrazid*[4]) entstehen nicht beim Kochen von *Phtalsäure-Aethyläther* mit *Phenylhydrazin*, sondern es wird alsdann *Phenylphtalimid* gebildet. *Phtalomethylphenylhydrazid*, $C_{15}H_{12}N_2O_2$, ergiebt sich durch Lösen von Phtalophenylhydrazid (1 Thl.) in Methylalkohol (2 Thln.), Zusatz von Natrium und der berechneten Menge Jodmethyl, sowie sechsstündiges Erhitzen auf 100°. Das Product erstarrt, nach dem Waschen mit Wasser, langsam bei Berührung mit Aether und krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden, bei 125° unzersetzt schmelzenden Nadeln oder Prismen. Bei mehrstündiger Behandlung mit concentrirter Salzsäure geht der Körper in *Hydroazomethylphenyl*[5]) über. Hieraus ergiebt sich für das Phtalophenylhydrazid thatsächlich die von Demselben[4]) früher angegebene Formel. Entgegen den Angaben von Hötte[6]) entsteht das Phtalophenylhydrazid (Schmelzpunkt 210°) auch aus je 1 Mol. *Phenylhydrazin* und *Phtalsäureanhydrid*, und zwar stets neben dem Anilophtalimide (Schmelzpunkt 179°). Behufs der Trennung der beiden Isomeren von einander wird das Product aus Alkohol umkrystallisirt oder auch mit kalter, verdünnter Kalilauge behandelt, welche nur das Phtalophenylhydrazid aufnimmt. Heifse Kalilauge verwandelt das Anilophtalimid in *Phenylhydrazinphtalsäure*[7]), welche später weiter gespalten wird, während das Phtalophenylhydrazid nicht angegriffen, sondern nur gelöst wird. Das Mengenverhältnifs der aus je 1 Mol. Phtalanhydrid und Phenylhydrazin gebildeten isomeren Verbindungen hängt von der Temperatur ab. In niedriger Temperatur entsteht Phenylhydrazinphtalsäure und daraus beim Erhitzen Anilophtalimid, während von 163° ab aufwärts vorwiegend Phtalophenylhydrazid gebildet wird. Letzteres krystallisirt

[1]) Gazz. chim. ital. 17, 278; Ber. (Ausz.) 1887, 512; Chem. Centr. 1887, 1163 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1886, 1083, 1084. — [3]) JB. f. 1886, 1083. Dort steht fälschlich *Anilophtalamid*. — [4]) Daselbst, S. 1084. — [5]) JB. f. 1885, 1107. — [6]) Dieser JB, S. 1183. — [7]) JB. f. 1886, 1084.

nach Panebianco monoklin, und zwar ist a:b:c = 1,1111:1 :1,1657, β = 64° 21′ 34″. Es wurden die Formen (110) und ($\bar{1}$11), sowie die Winkel (110):(110) = 90° 06′, ($\bar{1}$11):($\bar{1}\bar{1}$1) = 87° 48′ und ($\bar{1}$11):($\bar{1}$10) = 38° 55′ beobachtet. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zu (010).

Th. Curtius[1]) hat *Diamid* (*Hydrazin*), N_2H_4, dargestellt. Als *Diazoëssigäther*[2]) mit heifser Kalilauge behandelt wurde, resultirte das *Kaliumsalz* einer neuen *Diazofettsäure*, welches in grofsen, gelben Prismen krystallisirt, beim Versetzen seiner wässerigen Lösung mit einer Säure keinen Stickstoff entwickelt und unverändert wieder auskrystallisirt. Wenn man es aber mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so verschwindet die gelbe Farbe, ohne dafs Stickstoff entweicht, und beim Erkalten scheiden sich feine, farblose Nadeln von *schwefelsaurem Diamid* (*schwefelsaurem Hydrazin*), $N_2H_4 . H_2SO_4$, aus. Das *Chlorhydrat*, $N_2H_4 . 2HCl$, ist leicht in Wasser, schwer in heifsem Alkohol löslich. Beide Salze zersetzen sich beim Erhitzen sofort, wobei das Sulfat Schwefel abscheidet. Ein *Chloroplatinat* wurde nicht erhalten. Beim Erhitzen der Salze mit Alkalilauge wird gasförmiges *Diamid* in Freiheit gesetzt, welches die Schleimhäute stark reizt, sich leicht in Wasser löst, rothes Lackmuspapier bläut und mit Salzsäuredampf Nebel erzeugt. Dasselbe reducirt sehr stark, z. B. sofort Fehling'sche Solution und ammoniakalische Silberlösung. Mit neutraler Kupfersulfatlösung erzeugt es einen rothen Niederschlag. Aus Aluminiumsalzen fällt es die Base aus, sowie aus Quecksilberchloridlösungen einen weifsen Niederschlag. Mit *aromatischen Aldehyden* und *Ketonen* resultiren schwer lösliche krystallinische *Verbindungen*. Die Lösungen der Salze der Base entwickeln mit salpetriger Säure Stickstoff.

---

[1]) Chem. News 55, 288. — [2]) JB. f. 1886, 981.

c) Indol, Indigo.

Die ausführliche Abhandlung von E. Fischer[1]) über die Synthese von *Indolderivaten* ist in Form eines Auszuges in ein anderes Journal[2]) übergegangen.

Die Abhandlung von J. Mauthner und W. Suida[3]) über die Gewinnung von *Indol* aus Derivaten des *o-Toluidins* ist auch anderweitig[4]) zum Abdruck gelangt.

J. Berlinerblau[5]) hat eine von Nencki gemachte Beobachtung weiter verfolgt, dafs nämlich beim Erhitzen von *Dichloräther* mit *Anilin Indol* entsteht. — Auch durch Erhitzen von Anilin (2 Thln.) mit *Monochloraldehyd* (1 Thl.) bis zum Verschwinden des Geruches nach letzterem, Abdestilliren des gebildeten Wassers und Erhitzen des Rückstandes nach einigen Stunden auf 210 bis 230°, sowie Behandlung der resultirenden Schmelze mit Wasserdampf läfst sich Indol gewinnen. — Behufs der Darstellung des letzteren mit Hülfe von *Dichloräther* wird *Anilin* (50 g) mit Wasser (1 Vol.) zum Kochen erhitzt, der Masse nach und nach Dichloräther (25 g) hinzugefügt, diese noch eine Stunde gekocht, sodann das Wasser und das unveränderte Anilin abdestillirt, der Rückstand vier bis sechs Stunden auf 210 bis 230° erhitzt und nun das Indol mit Wasserdampf übergetrieben. — Die Bildung von *Indolen* aus *Dichloräther* und *aromatischen Aminen* ist eine allgemeine Reaction. Wenn *Dichloräther* durch Erwärmen mit Wasser zerlegt und die resultirende wässerige Lösung mit einer stark verdünnten, wässerigen Anilinlösung versetzt wird, so entsteht bald ein weifser, flockiger Niederschlag (siehe weiter unten). Aehnlich sind die Ergebnisse mit den dem Anilin homologen Basen. Was die Constitution dieser neuen Producte, C_2H_3ClNR, welche Zwischenproducte[6]) bei Entstehung der *Indole* sind, anlangt, so erachtet Derselbe, dafs die Formel $R-N=CH-CH_2Cl$ die wahrscheinlichste sei. Alle diese

[1]) JB. f. 1886, 1136. — [2]) Dingl. pol. J. 263, 200. — [3]) JB. f. 1886, 1123. — [4]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 93, 970. — [5]) Monatsh. Chem. 8, 180. — [6]) Siehe Derselbe und Polikiev, in der nachfolgenden Abhandlung.

Körper waren amorph, gaben keine rein zu gewinnende Acetylderivate und lieferten mit Kaliumnitrit und verdünnter Salzsäure amorphe Producte, welche die Liebermann'sche Reaction der Nitrosoamine gaben. Berlinerblau bezeichnet jene Substanzen vorläufig als Monochloräthylidenverbindungen. Wenn auf letztere wieder 2 Mol. einer Base $NH(R_1)$ einwirken, so entstehen amorphe Körper von der Formel $R-N=CH-CH_2-NH(R_1)$, welche bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur Indol und wieder die Base geben. Dabei ist das zuletzt hinzutretende Amin, $NH(R_1)$, entscheidend für die Indolbildung. Allerdings entstanden aber auch sehr kleine Mengen von *Indol* bei Einwirkung von trockenem Ammoniakgas in höherer Temperatur auf das *Monochloräthylidenanilid.* Dagegen resultirte durch längeres Erhitzen von *Monochloräthylidenanilid* mit *p-Toluidin* (2 Mol.) *Toluindol* und aus *Monochloräthyliden-p-toluid* mit *Anilin* (2 Mol.) das gewöhnliche *Indol.* Aus *o-Toluidin* und *Monochloräthylidenanilid* entsteht ebenfalls ein *Indol*, welches mit dem gewöhnlichen nicht identisch ist, da es von salpetriger Säure nicht roth, sondern gelb gefärbt wird. Die Ausbeute an Indolen aus Dichloräther bleibt weit hinter der theoretischen zurück. Am besten ist dieselbe noch bei der directen Reaction jenes Aethers oder von *Monochloraldehyd* mit 4 Mol. der betreffenden Base. Ein Zusatz von Chlorzink verbessert die Ausbeute an Indol aus den Zwischenproducten nicht.

J. Berlinerblau und H. Polikiev[1]) haben die Darstellung und die Eigenschaften der bei der Einwirkung von *Dichloräther* auf *Anilin* und *p-Toluidin* als *Zwischenproducte* bei der *Indolbildung*[2]) entstehenden Körper beschrieben. — Um *Monochloräthylidenanilid*[2]), $C_6H_5N=CH-CH_2Cl$, zu erhalten, löst man *Dichloräther* (1 Thl.) in Wasser (1 Vol.), verdünnt mit mehr Wasser, bis der Gehalt der Lösung an Aether $^1/_2$ bis $^3/_4$ Proc. beträgt, kocht 15 bis 30 Minuten und fügt nach dem Erkalten eine $^1/_2$- bis $^3/_4$ procentige, wässerige Lösung von *Anilin* hinzu,

---

[1]) Monatsh. Chem. 8, 187. — [2]) Vgl. Berlinerblau in der vorstehenden Abhandlung.

worauf beim Stehenlassen das gewünschte Product ausfällt. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische. Der Körper ist amorph und weifs, schmilzt bei 86 bis 87°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Nach dem Trocknen bis zum constanten Gewichte resultirt ein rothbraunes, bei 135 bis 136° schmelzendes, etwas schwerer in Alkohol lösliches Pulver, welches die Zusammensetzung C_8H_8NCl zeigt und wahrscheinlich ein *Polymeres* des weifsen Körpers ist. Das rothbraune Product ergiebt sich auch direct beim Arbeiten in concentrirteren, warmen Flüssigkeiten. Das *Monochloräthylidenanilid* giebt mit Kaliumnitrit und verdünnter Salzsäure in der Kälte ein gelbgraues, amorphes Product, welches sich mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure anfänglich grün und später schön sowie dauernd grünblau färbt. Beim Verdünnen mit Wasser geht diese Farbe in Roth über. Neutralisiren mit Alkali stellt die grüne Farbe wieder her. Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in geschmolzenes Monochloräthylidenanilid und starkem Erhitzen entstanden Spuren von *Indol.* — *Anilidoäthylidenanilid*, $C_6H_5N{=}CH{-}CH_2NHC_6H_5$, wurde durch Erhitzen des vorigen Körpers (1 Mol.) mit Anilin (2 Mol.) auf 140 bis 150° bis zum Aufhören der eingetretenen Reaction, Lösen der Masse in wenig heifsem Wasser, Erkaltenlassen und Waschen der amorphen, braunen Abscheidung mit verdünntem Alkohol gewonnen. Es ist ziemlich leicht in Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 103 bis 105°. Der Körper entsteht in der Wärme auch direct aus Dichloräther (1 Thl.) und Anilin (4 Thln.). Beim Erhitzen desselben oberhalb 200° entstehen Anilin und *Indol.* — *Monochloräthyliden-p-toluid*, $C_7H_7N{=}CH{-}CH_2Cl$, stellte Reicher durch Lösen von *Dichloräther* (22 g) in Wasser (20 g), weiteren Zusatz von Wasser (180 ccm), halbstündiges Kochen und allmählichen Zusatz der ganz frisch bereiteten Mischung einer Lösung von *p-Toluidin* (33 g) in wenig Alkohol mit Wasser (1 Liter) dar. Sobald sich bei diesem Zusatz eine deutliche Trübung zeigte, wurde der Rest des p-Toluidins hinzugesetzt, möglichst rasch filtrirt und nun stehen lassen. Der dabei entstehende weifse Niederschlag ähnelt äufserlich sehr dem Monochloräthyliden-

anilid und ist in Alkohol wie in Aether löslich. Er schmilzt bei 58°, liefert mit *Anilin* und *p-Toluidin* chlorfreie *Producte.* Bei längerem Erhitzen desselben mit überschüssigem Anilin auf 200 bis 230° entsteht gewöhnliches *Indol.*

E. Fischer und A. Steche[1]) erhielten durch 15stündiges Erhitzen von *Methylketol* mit 2,5 Thln. Jodmethyl und wenig Methylalkohol in geschlossenem Rohre im Wasserbade das krystallisirte, farblose *Jodhydrat* einer *Base*, $C_{11}H_{13}N$, welches aus heifsem Wasser in Prismen erscheint. Die durch Alkali abgeschiedene freie Base resultirte durch Uebertreiben mit Wasserdampf, Ausziehen mit Aether und Destilliren des Verdunstungsrückstandes als ein farbloses, unter 746 mm Druck bei 243 bis 244° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) siedendes, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser sehr schwer lösliches, an der Luft rosaroth werdendes Oel. Diese Verbindung, welche nach der Gleichung: $C_9H_9N + 2CH_3J = C_{11}H_{13}N + 2HJ$ entsteht, ist kein Indolderivat mehr, da sie die Fichtenspanreaction nicht giebt und kein rothes Pikrat liefert. Sie ist eine starke Base und selbst in sehr verdünnten Mineralsäuren leicht löslich. Salpetrige Säure läfst dieselbe in kalter, saurer Lösung unverändert. Der Geruch der Base erinnert sehr an denjenigen des Chinolins, von welchem jene ein Derivat zu sein scheint, und zwar ein *Dimethyldihydrochinolin*, welches das eine Methyl am Stickstoff, das zweite im Chinolinkern enthält. Wenn weniger als die oben angegebene Menge Jodmethyl sowie bei Anwesenheit von Methylalkohol auf Methylketol einwirkt, so entsteht neben der Base $C_{11}H_{13}N$ noch eine zweite *Base*, welche ein *Nitrosoamin* liefert, aus dem sie durch Zinn und Salzsäure wieder zurückgewonnen werden kann. Wahrscheinlich ist diese zweite Base ein *Monomethyldihydrochinolin.* Das Sulfat der ersteren Base, $C_{11}H_{13}N$, erscheint aus Alkohol in feinen Blättchen, das *Pikrat* in goldgelben Blättchen. Aus einer salzsauren Lösung der Base scheidet *Eisenchlorid* ein *Doppelsalz* in gelben, ziemlich leicht in heifsem Wasser, sehr schwer in starker Salzsäure lös-

---

[1]) Ber. 1887, 818.

lichen Nadeln aus. — Ebenso glatt wie das Methylketol reagirt unter gleichen Umständen das *Pr-2,3-Dimethylindol* und das *Pr-2,3-Dimethyl-β-naphtindol*[1]) mit Jodmethyl. Die im ersteren Falle entstehende *Base* $C_{12}H_{15}N$ siedet bei 244° und wird an der Luft rosaroth. Die aus Pr-2,3-Dimethyl-β-naphtindol sehr leicht nach der Gleichung: $C_{14}H_{13}N + CH_3J = C_{15}H_{15}N + HJ$ resultirende *Base* $C_{15}H_{15}N$ giebt ein krystallisirtes *Nitrosoamin*; sie ist wahrscheinlich ein *Monomethyldihydronaphtochinolin*. Sie erscheint aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 115° schmelzenden Blättchen und ist leicht in Mineralsäuren löslich. Das *Jodhydrat* ist selbst in heifsem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in gelblichen Nadeln. Auf die erwähnten *Methylindole* wirkt Aethyljodid in ähnlicher Weise wie das Methyljodid ein. — Mit *Skatol*, *Pr-1ⁿ-Methylindol* und *Pr-2-Phenylindol* reagirt Methyljodid nicht in der obigen Weise. *Pyrrol* geht bei obiger Behandlung mit Jodmethyl zum gröfsten Theil in harzige Producte über.

Dieselben[2]) haben bei der Behandlung von *Methylketol* mit *Jodmethyl* eine tertiäre *Base*, $C_{11}H_{13}N$, erhalten, welche ein *Chinolinderivat* ist. Diese Base nimmt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure 2 Atome Wasserstoff auf und liefert eine *Base*, $C_{11}H_{15}N$, die ohne Zweifel ein *Dimethyltetrahydrochinolin* ist, welches ein Methyl an Stickstoff und das zweite im Benzolreste an Kohlenstoff gebunden enthält. Diese zweite Base siedet bei 239° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und giebt bei weiterer Behandlung mit Jodmethyl das *Ammoniumjodid*, $C_{11}H_{15}N . CH_3J$, welches bei 250 bis 251° unter Zersetzung schmilzt. Das gelbe Pikrat jener zweiten Base schmilzt bei 161 bis 162°. Letztere hat wahrscheinlich die Constitution $C_6H_4=[-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-N(CH_3)-]$. — Aehnlich dem Jodmethyl wirken andere Halogenalkyle auf die *Indole* ein. *Methylketol* giebt mit Jodäthyl und Alkohol bei 15 stündigem Erhitzen im Wasserbade eine Verbindung $C_{13}H_{17}N$, welche ein *Dihydroäthyldimethylchinolin*, $C_6H_4=[-CH=C(CH_3)-CH(CH_3)-N(C_2H_5)-]$, zu sein scheint, vom

[1]) Dieser JB. S. 1241 (Steche, Derivate des β-Naphtindols). — [2]) Ber. 1887, 2199.

Siedepunkt 255 bis 257° (Faden im Dampf). Das *Jodmethylat* dieser Substanz schmilzt bei 189° (uncorr.). Neben diesem Körper entsteht aber noch *Aethylmethylketol*, $C_6H_4=[-CH=C(CH_3)-N(C_2H_5)-]$. Dieses siedet bei 287 bis 288° (Quecksilberfaden ganz im Dampf, Barometerstand 752 mm), färbt den Fichtenspan roth, giebt ein dunkelrothes *Pikrat* und ist in verdünnten Säuren unlöslich. — Auch *Benzylchlorid* liefert mit *Methylketol* eine *Chinolinbase*, aber in viel geringerer Ausbeute, als die oben erwähnten Jodalkyle. — Die Isomeren des Methylketols verlangen für diese Vorgänge eine höhere Temperatur. *Pr 1ⁿ-Methylindol* giebt bei 12 stündigem Erhitzen mit Jodmethyl auf 120° reichliche Mengen einer Base, die wahrscheinlich das *Monomethyldihydrochinolin*, $C_6H_4=[-CH=CH-CH_2-N(CH_3)-]$, vorstellt.

Dieselben [1]) haben bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf *Indole* glatt *Hydrochinoline*, und zwar *Dihydrochinoline* erhalten [2]) — *Methylketol* und Jodmethyl reagiren, in Methylalkohol gelöst, bei 100° nach der Gleichung $C_9H_9N + 2CH_3J = C_{11}H_{13}N + 2HJ$ auf einander. Das dabei in vorwiegender Menge entstehende *Dimethyldihydrochinolin*, $C_6H_4=[-CH=C(CH_3)-CH_2-N(CH_3)-]$, ist eine starke, tertiäre Base. Neben dem Dimethyldihydrochinolin trat eine secundäre Base auf, die wahrscheinlich das *Monomethyldihydrochinolin*, $C_6H_4=[-CH=C(CH_3)-CH_2-NH-]$, vorstellt. Die Reaction mit Halogenalkylen ist, aufser bei dem Methylketol, auch bei dem *Pr-2-3-Dimethylindol* und dem *Pr 2-3-Dimethyl-β-naphtindol* eingehend studirt und für das *Skatol*, *Pr 1ⁿ-Methylindol* und *Pr 2-Phenylindol* qualitativ nachgewiesen worden. Aufser Jodmethyl wurden auch Chlormethyl, Jodäthyl und Benzylchlorid angewendet. Am besten gelang die Reaction mit *Jodmethyl* in Methylalkohollösung. Auf die Isomeren des Methylketols und auf die Phenylindole wirkt das Jodmethyl erst bei 120° ein. Die dabei entstehende *Base* hat wahrscheinlich die Formel $C_6H_4=[-CH=CH-CH_2-N(CH_3)-]$ eines *Monomethyldihydrochinolins*. Die kohlenstoffreicheren Alkyljodide wirken

---

[1]) Ann. Chem. **242**, 348. — [2]) Vgl. auch die beiden vorstehenden Abhandlungen Derselben.

träger auf Indole ein. *Methylketol* gab mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung bei 100° anscheinend ein *Aethyldimethyldihydrochinolin*, C_6H_4=[–CH=C(CH_3)–CH(CH_3)–N(C_2H_5)–], neben gröfseren Mengen des nicht basischen Pr 1ⁿ-2-Aethylmethylindols, C_6H_4 =[–CH=C(CH_3)–N(C_2H_5)–], welches bei andauernder Behandlung mit Jodmethyl oder -äthyl in Hydrochinoline übergeht. Mit *Benzylchlorid* sind die Ausbeuten an Hydrochinolinen keine günstigen. Bei 100° liefert dasselbe mit *Methylketol* nur in untergeordneter Menge eine *Base*, die nicht unzersetzt destillirbar ist. Als Hauptproduct resultirt eine nicht basische, harzige *Verbindung*, die nicht analysirt worden ist. — Das *Dimethyldihydrochinolin*, C_6H_4=[–CH=C(CH_3)–CH_2–N(CH_3)–], wurde durch Lösen von Methylketol in 10 Thln. Methylalkohol, Zusatz von 25 Thln. Jodmethyl und 15- bis 20stündiges Erhitzen auf 100°, Abfiltriren der beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle des Jodhydrats der Base, Waschen derselben mit absolutem Alkohol, Lösen in heifsem Wasser, Uebersättigen mit Alkali, Destilliren mit Wasserdampf, Ausziehen des Destillats mit Aether, Verdunsten dieser Lösung und Destilliren in einer Ausbeute von 80 Proc. der theoretischen erhalten. Die frisch destillirte Base bildet ein farbloses, an der Luft rasch rosaroth werdendes Oel, welches unter 746 mm Druck bei 243 bis 244° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) siedet, bei — 20° nicht erstarrt, stark chinolinartig riecht, in Wasser schwer, in concentrirten Alkalilaugen fast nicht, aber in jedem Verhältnisse in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, sowie leicht in verdünnten Mineralsäuren löslich ist. Das *Chlorhydrat* ist auch in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Das *neutrale Sulfat* erscheint aus Alkohol in schönen, sechsseitigen, leicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol löslichen Tafeln. Das *Jodhydrat* ist schwer in kaltem Wasser und Alkohol löslich. Aus heifsem Alkohol krystallisirt es in farblosen Prismen, die unter Zersetzung bei 253° schmelzen. Das *Pikrat* resultirt aus heifsem Alkohol in schönen, goldgelben, bei 148° schmelzenden Nadeln. Eine stark salzsaure Lösung der Base scheidet auf Zusatz von Eisenchlorid goldgelbe, ziemlich leicht in Wasser, schwer in starker Salzsäure lösliche Krystalle ab, die jedenfalls ein *Eisen-*

chloriddoppelsalz der Base vorstellen. Die Base verbindet sich langsam in der Kälte und rasch bei 100° mit Jodmethyl zu seinem *Jodmethylat*, welches aus heifsem Alkohol in feinen, bei 246° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Mit wässerigem Alkali giebt dieses eine ölige, in Aether leicht lösliche Base. Eine Lösung des *Dimethyldihydrochinolins* in kalten, verdünnten Mineralsäuren scheidet bei Zusatz von überschüssigem Natriumnitrit langsam ein braunrothes, in der Kälte rasch krystallinisch erstarrendes *Oel* ab, welches noch zu untersuchen bleibt. Wenn das Dimethyldihydrochinolin in 10procentiger Salzsäure gelöst und mit einem Ueberschusse von Zinn eine bis zwei Stunden lang gekocht wird, so entsteht *Dimethyltetrahydrochinolin*, C_6H_4=[–CH_2–$CH(CH_3)$–CH_2–$N(CH_3)$–]. Zur Isolirung des letzteren wird mit Natronlauge und Wasserdampf destillirt, das Destillat mit Aether geschüttelt, der Auszug verdunstet und der Rückstand destillirt. Die Base siedet unter 749 mm Druck bei 239° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Die Ausbeute ist ein sehr glatte. Auch diese Base riecht chinolinartig. Sie ist schwer in Wasser, leicht in Aether, Alkohol und Benzol löslich. Die meisten ihrer *Salze* sind in Wasser leicht löslich. Das *Chlorhydrat* bildet feine, kugelförmig zusammengelagerte Kryställchen. Das *Sulfat* wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in feinen, farblosen Blättchen gefällt. Das *Pikrat* krystallisirt aus Alkohol in hellgelben, bei 161 bis 162° (uncorr.) schmelzenden Tafeln. Das *Chloroplatinat* ist in Wasser schwer löslich und wird davon beim Kochen zersetzt. Auch diese Base giebt ein *Eisenchloriddoppelsalz*, welches aus saurer Flüssigkeit braunroth und amorph niederfällt, ziemlich leicht in reinem Wasser, schwer in starker Salzsäure löslich ist. Beim Erhitzen mit Benzotrichlorid und etwas Chlorzink auf dem Wasserbade giebt die Base einen dem Malachitgrün ähnelnden Farbstoff. Mit Jodmethyl (1 Thl.) liefert die Base schon bei längerem Stehen in der Kälte, rascher bei 100°, das *Jodmethylat*, $C_{11}H_{15}N.CH_3J$, welches durch Waschen des Rohproducts mit Aether und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt, wird. Dasselbe löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser; es krystallisirt aus heifsem Wasser oder Alkohol in Blätt-

chen oder Nadeln vom uncorrigirten Schmelzpunkt 250 bis 251° (Zers.). Aus der wässerigen Lösung wird der Körper durch Natronlauge unverändert ausgefällt. Um aus den methylalkoholischen Mutterlaugen von den Krystallen des Jodhydrats bei obiger Darstellung des Dimethyldihydrochinolins aus Methylketol das *Monomethyldihydrochinolin*, C_6H_4=[–CH=C(CH_3)–CH_2–NH–], zu gewinnen, wurde die Flüssigkeit verdampft, der Rückstand mit Natronlauge und Wasserdampf destillirt, das übergegangene Oel in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die gekühlte Lösung vorsichtig mit Natriumnitrit versetzt, das dabei ausfallende, dunkle Oel sofort mit Aether aufgenommen und dieser Auszug verdunstet, wobei ein *Oel* vom Geruche und den Reactionen der *Nitrosoamine* hinterblieb. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in der Wärme gab dasselbe eine *Base*, $C_{10}H_{13}N$, anscheinend *Monomethyltetrahydrochinolin* (*Tetrahydro-β-methylchinolin*). — Wenn Methylketol (2 Thle.) mit Aethylalkohol (2 Thln.) und Jodäthyl (5 Thln.) während fünf Stunden auf 100° erhitzt, das Rohproduct verdampft, der Rückstand mit Natronlauge und Wasserdampf destillirt wird, so geht ein Oel über. Wenn dieses mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, die dabei resultirende, wässerige Flüssigkeit mit Alkali versetzt, mit Aether extrahirt, der Auszug verdunstet und der Rückstand destillirt wird, so ergiebt sich *Aethyldimethyldihydrochinolin*, C_6H_4=[–CH=C(CH_3)–CH(CH_3)–N(C_2H_5)–], als ein bei 255 bis 257° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) unter 750 mm Druck siedendes Oel. Mit Mineralsäuren giebt die Base leicht lösliche *Salze*, mit Eisenchlorid ein in concentrirter Salzsäure fast unlösliches, hellrothes, krystallinisches *Eisenchloriddoppelsalz*. Das beim Erhitzen der Base mit Jodmethyl auf 100° entstehende *Jodmethylat*, $C_{13}H_{17}N.CH_3J$, resultirt aus heifsem Wasser oder Alkohol in farblosen, bei 189° (uncorr.) schmelzenden Krystallen, welche mit Alkali eine ölige, in Aether lösliche *Base* liefern. *Pr 1ⁿ-2-Aethylmethylindol* (*Aethylmethylketol*), C_6H_4 =[–CH=C(CH_3)–N(C_2H_5)–], entsteht bei der vorstehend besprochenen Aethylirung des Methylketols etwa in gleicher Menge wie das Aethyldimethyldihydrochinolin. Wenn in der oben be-

schriebenen Weise die ätherische Lösung der mit Wasserdampf destillirten Base mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt wird, so verbleibt der erstere Körper in der Aetherlösung. Diese liefert ihn durch Verdunsten und Destilliren des Rückstandes als ein hellgelbes, unter 750 mm Druck bei 287 bis 288° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) siedendes Oel, welches in einer Kältemischung nicht erstarrt und die Fichtenspanreaction kräftig zeigt. Das aus Benzol in feinen Nädelchen krystallisirende, dunkelrothe *Pikrat* schmilzt bei 145 bis 146°. Bei fortgesetzter Behandlung mit Jodalkylen geht dies Indol in Hydrochinoline über. So giebt es bei 20stündigem Erhitzen mit Jodäthyl das obige Aethyldimethyldihydrochinolin. Mit Jodmethyl (2 Thln.) und Methylalkohol (1 Thl.) liefert das Aethylmethylketol (1 Thl.) bei 15stündigem Erhitzen auf 120° das *Aethylmethyldihydrochinolin*, $C_6H_4 =[-CH=C(CH_3)-CH_2-N(C_2H_5)-]$, welches durch Destilliren des Rohproducts mit Alkali und Wasserdampf, Extrahiren des Destillats mit Aether, Schütteln der ätherischen Lösung mit Salzsäure, Ausfällen der so resultirenden wässerigen Lösung mit Alkali und Destilliren des ausfallenden Oeles als ein farbloses, unter 750 mm Druck bei 254 bis 255° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) siedendes und an der Luft rosaroth werdendes Oel gewonnen wurde. Die *Salze* der Base mit Mineralsäuren sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das *Sulfat* wird aus alkoholischer Lösung durch Aether in feinen Blättchen abgeschieden. Das in rothen Krystallen niederfallende *Chloroplatinat* ist schwer in Wasser löslich und wird durch kochendes Wasser zersetzt. Eisenchlorid fällt aus stark salzsaurer Lösung der Base einen rothgelben, krystallinischen Niederschlag. — *Trimethyldihydrochinolin*, $C_6H_4 =[-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_2-N(CH_3)-]$, geht aus dem *Pr 2-3-Dimethylindol* in gleicher Weise hervor, wie das Dimethyldihydrochinolin aus dem Methylketol. Sein *Jodhydrat* krystallisirt in langen Prismen. Die freie Base siedet unter 745 mm Druck bei 244° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Sie zeigt alle charakteristischen Reactionen des Dimethyldihydrochinolins. Das *Sulfat* wird aus alkoholischer Lösung durch Aether in Blättchen gefällt. Das *Chloroplatinat* bildet hellrothe, in kaltem Wasser schwer lösliche

Krystalle, die durch kochendes Wasser zersetzt werden. — *Dimethyldihydro-β-naphtochinolin*, $C_{10}H_6=[-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_2-NH-]$, wurde durch 15stündiges Erhitzen von *Pr 2-3-Dimethyl-β-naphtindol* [1]) mit 2,5 Thln. Jodmethyl auf 100°, Waschen der resultirenden Krystalle mit Alkohol, Lösen in Wasser, Zersetzen mit Alkali, Destilliren mit Wasserdampf und Umkrystalliren aus verdünntem Alkohol dargestellt. Das in Wasser und Alkohol schwer lösliche *Jodhydrat*, $C_{15}H_{15}N.HJ$, krystallisirt aus heifsem Wasser in fast farblosen Nadeln. Die schwefelsaure Lösung der Base giebt mit überschüssigem Natriumnitrit ein rasch erstarrendes Oel, welches die Reactionen der *Nitrosoamine* giebt. Dieses Dimethyldihydro-β-naphtochinolin schmilzt bei 115°, ist sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Das *Chloroplatinat* ist schwer löslich. Die *Salze* mit den Mineralsäuren sind leicht löslich. — Dieselben stellen zuletzt einen Vergleich zwischen den *Chinolin-*, *Dihydro-* und *Tetrahydrochinolinbasen* an. Die *Jodmethylate* der beiden ersteren werden durch verdünnte Alkalien leicht zersetzt, wobei in Aether lösliche Basen resultiren. Dagegen sind die *Jodmethylate* der Tetrahydrochinoline gegen Alkali beständig Die Dihydrochinoline, welche im „Indolring“ Methylen enthalten, färben sich an der Luft durch Oxydation rasch fuchsinroth und sind überhaupt gegen Oxydationsmittel empfindlicher als die Tetrahydrochinoline.

G. Magnanini [2]) hat *Chinolinderivate* aus *Indolen* erhalten. — Wenn man *Methylketol* (4 g) mit concentrirter Salzsäure (20 bis 25 ccm) sechs bis sieben Stunden lang auf 220 bis 230° erhitzt, sodann mit Wasserdampf destillirt, den Rückstand mit Kalilauge versetzt und abermals mit Wasserdampf destillirt, so resultirt ein Oel. Dieses wird nach entsprechender Reinigung mit 4 Thln. Eisessig drei Tage lang gekocht, um das darin enthaltene Anilin zu entfernen, sodann die überschüssige Essigsäure im Vacuum abdestillirt, der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgezogen und nunmehr die schwefelsaure Lösung

---

[1]) Dieser JB. S. 1241. — [2]) Ber. 1887, 2608; Accad. dei Lincei Rendic. [4] 3, 1. Sem., 522; Gazz. chim. ital. 17, 246; Chem. Centr. 1887, 1200, 1505.

mit Kalilauge ausgefällt. Die so resultirende Base von deutlichem Chinolingeruch siedet bei etwa 250°, giebt keine Nitrosoverbindung und scheint ein *Methylchinolin*, $C_{10}H_9N$, zu sein. Ihr *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$, und ihr *Chloraurat*, $C_{10}H_9N.HCl.AuCl_3$, sind in Wasser unlöslich und lassen sich aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiren. — Ein *Monochlor*- resp. ein *Monobromchinaldin* resultirt bei der Einwirkung von Chloroform resp. Bromoform auf *Methylketol* bei Gegenwart von Natriumalkoholat. Zur Darstellung des *Monochlorchinaldins*, $C_{10}H_8ClN$, wurde Methylketol (15 g) in eine kalte Lösung der entsprechenden Menge Natrium in absolutem Alkohol (165 bis 175 ccm) eingetragen, nach und nach Chloroform hinzugefügt, schliefslich 1/4 Stunde lang erwärmt, verdampft, der Rückstand wiederholt mit siedendem, angesäuertem Wasser ausgezogen, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, um unverändertes Methylketol zu entfernen, sodann alkalisch gemacht, mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Das übergegangene Chlorchinaldin verwandelte man in das schwer lösliche *Pikrat*, setzte es sodann wieder in Freiheit und krystallisirte es schliefslich aus verdünntem Alkohol um. Die Base bildete weifse, bei 71 bis 72° schmelzende Nadeln. Sie ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Auch concentrirte Mineralsäuren nehmen sie auf. Das *Chloroplatinat* stellt orangegelbe Nädelchen vor. Das *Pikrat* resultirt aus Alkohol in gelben, in Alkohol schwer löslichen, bei etwa 223° (Zers.) schmelzenden Nadeln. — Das in analoger Weise dargestellte *Monobromchinaldin*, $C_{10}H_8ClN$, zeigte ungefähr dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Chlorchinaldin. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen, fadenförmigen, bei 78° schmelzenden Nadeln. Das in Alkohol schwer lösliche *Pikrat* schmilzt bei 224 bis 225° unter Zersetzung. Aus einer alkoholischen Lösung der Base beim Stehenlassen über Schwefelsäure erhaltene grofse Krystalle waren nach L. Bucca monoklin und es war $a : b : c = 0{,}90992 : 1 : 0{,}62391$, $\beta = 64^\circ 31' 33''$. Von Formen wurden beobachtet: (110), (001) und $(\bar{1}11)$, von Winkeln: $(001) : (110) = 70^\circ 35'$, $(110) : (1\bar{1}0) = 78^\circ 46'$, $(001) : (\bar{1}10)$

= 50° 01′ und ($\bar{1}11$):($\bar{1}10$) = 59° 24′. Unterschiedlich vom Chlorchinaldin tauscht das Bromderivat ziemlich leicht das Brom gegen Wasserstoff aus, wenn es fünf bis sechs Stunden lang mit 7 bis 8 Thln. Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor auf 180° erhitzt wird. Dabei entsteht anscheinend Chinaldin. — *Skatol* lieferte mit Chloroform resp. Bromoform in Gegenwart von Natriumalkoholat ein *Monochlor-* resp. ein *Monobromlepidin*. Das erstere, $C_{10}H_8ClN$, erscheint aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 54 bis 55°. Sein sehr schwer lösliches, gelbes *Pikrat* schmilzt bei 208 bis 208,5°. Die Base ist in Salzsäure leicht löslich. Das in der Kälte sehr schwer lösliche *Chloraurat* krystallisirt aus heifser Salzsäure und schmilzt bei 163,5 bis 164,5°. Die Base ist isomer und nicht identisch mit dem von Knorr[1]) aus Acetessigäther erhaltenen Chlorlepidin (Schmelzpunkt 59°). Das *Monobromlepidin*, $C_{10}H_8BrN$, ähnelt in seinen Eigenschaften den seither beschriebenen Basen. Es schmilzt bei 58,5 bis 59,5°, ist in Mineralsäuren löslich und liefert ein bei 214 bis 215° (Zers.) schmelzendes *Pikrat*.

J. Raschen[2]) erhielt *Indole* aus *o*- und *p-Tolylhydrazin*, indem Er letztere mit Brenztraubensäure verband, die so gewonnenen Säuren ätherificirte, aus diesen Estern durch Erhitzen mit Chlorzink die Aether der entsprechenden Indolcarbonsäuren und aus letzteren durch Erhitzen die Indole darstellte. — Die *p-Tolylhydrazinbrenztraubensäure*, $C_{10}H_{12}N_2O_2$, fällt als gelber, krystallinischer Niederschlag aus, wenn eine wässerige Lösung von salzsaurem p-Tolylhydrazin mit Brenztraubensäure versetzt wird. Sie erscheint aus heifsem Alkohol in gelben, bei 158 bis 160° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzenden Nadeln, welche sehr schwer in heifsem Wasser, Aether und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, Chloroform und Eisessig löslich sind. Ihr *Aethyläther*, $C_{12}H_{16}N_2O_2$, wird durch zwei- bis dreistündiges Kochen der Säure (1 Thl.) mit Alkohol (9 Thln.) und concentrirter Schwefelsäure (1 Thl.), sowie Zusatz von Wasser erhalten. Er krystallisirt aus

---

[1]) JB. f. 1886, 1337. — [2]) Ann. Chem. 239, 223.

heifsem, verdünntem Alkohol in hellgelben, bei 106 bis 107° schmelzenden Nadeln. *B 3, Pr 2-Methylindolcarbonsäure-Aethyläther*, $C_{12}H_{13}NO_2$, wurde durch Erhitzen des vorigen Esters mit 1 Thl. Chlorzink auf 220° erhalten. Er krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in farblosen, bei 158 bis 160° (uncorr.) schmelzenden Blättchen oder Nadeln. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird der Aether leicht verseift. Aus der eingedampften und wieder mit Wasser verdünnten Lösung fällen Säuren die *B 3, Pr 2-Methylindolcarbonsäure*, $C_{10}H_9NO_2$, krystallinisch aus. Letztere krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen Nadeln vom uncorrigirten Schmelzpunkt 227 bis 228° (Zers.). Sie löst sich ziemlich schwer in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. In ihrem Verhalten gleicht sie sehr der Indolcarbonsäure. Bei 1/4 stündigem Erhitzen der Säure auf 235 bis 240° entsteht *B 3-Methylindol*, C_9H_9N, welches durch Destillation mit Wasserdampf in farblosen Krystallen gewonnen wird. Der Körper ist ziemlich leicht in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn löslich. Er schmilzt bei 58,5° (uncorr.) und verhält sich in seinen allgemeinen Indolreactionen dem gewöhlichen Indole völlig analog. Das *Pikrat*, $C_9H_9N . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, ist in heifsem Wasser mit rothgelber Farbe löslich und krystallisirt daraus in rothen, bei 151° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. — *Aceton-p-tolylhydrazin*, $C_{10}H_{14}N_2$, wird durch Lösen von p-Tolylhydrazin in wenig Aceton, Verdampfen des Ueberschusses an letzterem und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heifsem Ligroïn rein gewonnen. Es schmilzt bei 50 bis 52° (uncorr.), wird an der Luft rasch gelb und zerfliefst späterhin. Das aus dem vorigen Körper hervorgehende *B 3, Pr 2-Dimethylindol*, $C_{10}H_{11}N$, schmilzt bei 114 bis 115° (uncorr.) und destillirt unzersetzt. Es ist kaum in heifsem Wasser, leicht in warmem Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig löslich. Das *Pikrat*, $C_{10}H_{11}N . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, erscheint aus Benzol in dunkelrothen, bei 155° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. — *o-Tolylhydrazinbrenztraubensäure*, $C_{10}H_{12}N_2O_2$, schmilzt bei 158 bis 159° (uncorr.) unter Zersetzung. Ihr *Aethyläther*, $C_{12}H_{16}N_2O_2$, erscheint aus heifsem Alkohol in feinen, hellgelben, bei 61 bis 62°

(uncorr.) schmelzenden Nadeln. Die aus ihm erhaltene *B 1, Pr 2-Methylindolcarbonsäure*, $C_{10}H_9NO_2$, schmilzt bei 170 bis 171° (uncorr.) unter Zersetzung. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln, ist leicht in Alkohol, Aether und Eisessig löslich und liefert beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt hinaus kleine Mengen des entsprechenden *Methylindols*. — Derselbe hat auch noch die Verbindungen $C_{20}H_{24}N_4O_4$ des *o-* und *p-Tolylhydrazins* mit dem *Traubenzucker* untersucht. Sie ähneln in ihren Eigenschaften sehr dem *Phenylglucosazon* [1]). Das *p-Tolylglucosazon* schmilzt bei 193 bis 194° (uncorr.) und das *o-Derivat* bei 201° (uncorr.) unter Zersetzung.

M. Wenzig [2]) berichtete über Derivate der drei *Methylindole*, C_9H_9N, — *Skatol*, *Methylketol* und *Pr 1ⁿ-Methylindol*. — *Derivate des Skatols: Skatol* verwandelt sich beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure in eine graue, in Wasser und Salzsäure sehr schwer lösliche Masse. Wenn Skatol in Aether gelöst und nunmehr unter Kühlung mit Chlorwasserstoff behandelt wird, so wird die Flüssigkeit roth und setzt später einen weifsen, krystallinischen Niederschlag ab. Dieser liefert durch Lösen in wenig Alkohol und Zusatz von Aether schöne, weifse, bei 167 bis 168° (uncorr.) schmelzende Nädelchen der *Verbindung* $(C_9H_9N)_2 . HCl$ [3]), welche beim Erwärmen mit wässerigen Alkalien wieder Skatol liefert. Auch beim einfachen Erhitzen der Verbindung erfolgt diese Zersetzung. Das *Salz* ist schwer in Wasser, nicht in Aether, dagegen leicht in Alkohol löslich. *Benzylidendiskatol*, $C_6H_5CH(C_9H_8N)_2$, wurde durch Erwärmen von Skatol (25 Thln.) mit Benzaldehyd (10 Thln.) und etwas Chlorzink auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Geruchs nach Benzaldehyd, Lösen in nicht zu viel heifsem Alkohol und Abkühlen durch ein Kältegemisch in farblosen Krystallen erhalten. Es schmilzt bei 140 bis 142°, ist nicht in Wasser, leicht in heifsem Alkohol, Chloroform, Aether und Eisessig löslich. Beim Kochen mit starker Salzsäure oder 40 procentiger Schwefelsäure spaltet der Körper keinen Benzaldehyd ab, wonach das Benzyliden in den

[1]) JB. f. 1884, 1403. — [2]) Ann. Chem. 239, 239. — [3]) JB. f. 1886, 1134.

„Benzolring" des Skatols eingegriffen haben würde. *Hydroskatol*, $C_9H_{11}N$ [1]), wurde durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Skatol mit Zinkstaub und concentrirter Salzsäure, unter alternirendem Zusatze, bis zum Verschwinden des Skatolgeruchs und der Fichtenspanreaction, Verdünnen des Filtrats mit Wasser, Versetzen mit überschüssiger Natronlauge, Ausziehen mit Aether, Verdunsten dieser Lösung, Behandeln des Rückstandes mit kalter, sehr verdünnter Salzsäure, Uebersättigen des Filtrats mit Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf als schwach gefärbtes Oel erhalten. Letzteres gab durch Aufnehmen mit Aether, Verdunsten der Lösung, Trocknen des Rückstandes mit kohlensaurem Kalium und Destilliren das reine Hydroskatol als ein farbloses, bei 231 bis 232° (corr., Quecksilberfaden ganz im Dampf) unter 744 mm Druck siedendes Oel. Der Körper ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Ligroïn löslich und färbt den Fichtenspan in alkoholischer Lösung orangegelb. Er reducirt in der Wärme Silbernitrat und Eisenchlorid, giebt mit Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag und ist in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich. Das *Chlorhydrat* wird aus ätherischer Flüssigkeit als flockiger, weifser Niederschlag erhalten, der in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Das *Oxalat* resultirt aus ätherischer Flüssigkeit als weifse, krystallinische, bei 125 bis 126° unter Zersetzung schmelzende Masse. Das *Pikrat* erscheint aus Benzol in gelben, körnigen, bei 149 bis 150° schmelzenden Aggregaten. Das *Chloroplatinat*, $C_{18}H_{22}N_2 . 2HCl . PtCl_4$, ist in Wasser schwer löslich und fällt in feinen, gelben Nadeln aus, welche durch Kochen mit Wasser zersetzt werden. Mit *Phenylsenföl* verbindet sich das Hydroskatol leicht. Das in verdünntem Alkohol lösliche *Product* schmilzt bei 124 bis 125°. Mit salpetriger Säure liefert das Hydroskatol ein öliges *Nitrosoamin*. Letzteres giebt bei der Behandlung in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure eine *Hydrazinbase*, deren *Sulfat* aus Wasser und Alkohol leicht krystallisirt. — *Derivate des Methylketols*: *Hydromethylketol* [2]) siedet bei 227 bis 228°

---

[1]) JB. f. 1886, 1134. — [2]) JB. f. 1881, 501.

(Quecksilberfaden ganz im Dampf) unter 742 mm Druck. Sein *Oxalat* fällt aus ätherischer Lösung in glänzenden, bei 130 bis 131° schmelzenden Nadeln nieder. Das *Pikrat* erscheint aus Benzol in gelben, bei 150 bis 151° schmelzenden Prismen. Das *Hydrazin*, $C_9H_{12}N_2$, des *Hydromethylketols* wurde durch Lösen des Nitrosoamins [1]) in 4 Thln. 50 procentiger Essigsäure, unter Zusatz von Alkohol, und allmähliches Eintragen von 5 Thln. Zinkstaub unter Abkühlung, derart dafs die Reaction bei 10 bis 15° verlief, schliefsliches Erwärmen auf dem Wasserbade, Filtriren, Uebersättigen mit Natronlauge, Ausziehen mit Aether, Verdunsten dieser Lösung, Destilliren des Rückstandes mit Wasserdampf, Aufnehmen des übergegangenen Oeles mit Aether, Verdunsten des letzteren und Destilliren im Vacuum als ein fast farbloses Oel erhalten. Dieses erstarrte in einer Kältemischung zum gröfsten Theile und die abgeprefsten Krystalle erschienen aus heifsem Ligroïn wieder in schönen, farblosen, bei 40 bis 41° schmelzenden Prismen. Die Base ist leicht in Alkohol, Aether und heifsem Ligroïn, schwer in Wasser löslich. Sie destillirt ziemlich leicht mit Wasserdampf und reducirt alkalische Kupferlösung in gelinder Wärme sehr stark. Das *Chlorhydrat* ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Das *Sulfat* krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Mit Brenztraubensäure giebt die Base schon in salzsaurer Lösung einen gelben, krystallinischen Niederschlag der *Brenztraubensäureverbindung.* Beim Vermischen des Hydrazins mit *Phenylsenföl* (1 Mol.) erfolgt eine ziemlich starke Wärmeentwickelung. Wird nun mit Wasser gekocht, so erstarrt die Masse krystallinisch. Das Product ist leicht in Aether löslich und erscheint daraus in farblosen, bei 100 bis 101° schmelzenden Prismen. — *Derivate des Pr 1ⁿ-Methylindols: Hydro-Pr 1ⁿ-Methylindol*, $C_9H_{11}N$, entsteht aus Pr 1ⁿ-Methylindol durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure. Es siedet unter 728 mm Druck bei 216° (Quecksilberfaden ganz im Dampf), ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich und mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig. Die *Salze* mit Mineralsäuren sind in Wasser

[1]) JB. f. 1881, 501.

und Alkohol leicht löslich. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_{11}N.HCl)_2 .PtCl_4$, bildet gelbe, schwer lösliche Nädelchen, die von kochendem Wasser zersetzt werden. Das *Oxalat* zeigt farblose, bei 103 bis 105° schmelzende Prismen. Das *Pikrat* resultirt aus Benzol in schönen, gelben, bei 155° schmelzenden Tafeln. Die verdünnte, kalte, salzsaure Lösung der Base giebt mit Natriumnitrit eine dunkelrothe Färbung. Wird nunmehr Natronlauge zugesetzt, so fällt eine schmutziggelbe Masse aus. Letztere krystallisirt aus Aether oder Alkohol und ist in Mineralsäuren löslich. Sie stellt das *Nitrosoamin* vor.

E. Fischer[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über das Verhalten der *Methylindole*, und zwar vorwiegend des *Methylketols*, gegen *Aldehyde*, *Säureanhydride*, *Säurechloride* und *Diazokörper* in extenso mitgetheilt. In allen diesen Fällen scheint der Wasserstoff der Methingruppe des „Indolringes" substituirt zu werden. — Das früher[2]) aus *Benzaldehyd* (1 Thl.) und *Methylketol* (2 Thln.) erhaltene *Benzylidenmethylketol*, $C_6H_5-CH=[-C=C(CH_3)-NH-C_6H_4]_2$, wird bei 200° dunkel, sintert gegen 242° und schmilzt vollständig bei 246 bis 247° (uncorr.). Es ist nicht in Wasser, sehr schwer in heifsem Alkohol und Aether, reichlich in heifsem Eisessig und leicht in heifsem Aceton löslich. Aus letzterer Lösung fällt Wasser den Körper in einer Form, die sich in Alkohol und Aether leicht löst, aber allmählich wieder schwer darin löslich wird. Viele andere Derivate des Methylketols zeigen ein ähnliches Verhalten. Wenn man die Lösung des Körpers in Eisessig mit Eisenchlorid kocht, so wird dieselbe tief fuchsinroth durch Bildung von *Dimethylrosindol*[3]). — *m-Mononitrobenzylidenmethylketol*, $(NO_2)C_6H_4-CH=[-C_9H_8N]_2$, wurde von Ph. Wagner aus *m-Mononitrobenzaldehyd* (1 Mol.) und *Methylketol* (2 Mol.) durch Erhitzen auf dem Wasserbade, Auslaugen der gepulverten Schmelze mit warmem Alkohol und Umkrystallisiren aus Aceton in gelblichen Krystallen erhalten. Es ist schwer in Alkohol, Aether und Eisessig, am leichtesten in Aceton löslich. Bei 250°

[1]) Ann. Chem. 242, 372. — [2]) JB. f. 1886, 1130. — [3]) E. Fischer und Wagner, dieser JB. S. 1234.

färbt es sich dunkel und bei 263° (uncorr.) schmilzt es. Auch von diesem Körper existirt eine amorphe Form, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Bei der Oxydation mit Eisessig und Eisenchlorid bildet sich daraus ein rother *Farbstoff*, während bei der Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak das *m-Amidobenzylidenmethylketol*, $(NH_2)C_6H_4CH=(-C_9H_8N)_2$, entsteht. Man sättigt zur Ausführung der letzteren Darstellung 60 procentigen Alkohol (1 Liter) mit Ammoniakgas, erhitzt ihn mit Zinkstaub (60 g) auf dem Wasserbade, trägt allmählich eine concentrirte Lösung von Nitrobenzylidenmethylketol (12 g) in Aceton ein, kocht mehrere Stunden, dampft ein, filtrirt, nimmt das Ungelöste mit absolutem Alkohol auf, verdampft, löst den Rückstand in heifser, 2 procentiger Salzsäure und fällt mit Ammoniak. Die Base resultirt in dieser Weise in schwach rosa gefärbten Flocken. Sie ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Mit Oxydationsmitteln liefert sie ebenfalls einen rothen *Farbstoff*, der dem Dimethylrosindol sehr ähnelt. — Das aus *Methylketol* (20 Thln.) und *Paraldehyd* (10 Thln.) in Gegenwart von etwas Chlorzink (2 Thln.) entstehende [1]) *Aethylidenmethylketol*, $CH_3-CH=[-C_9H_8N]_2$, wird durch Auswaschen der schwach rosa gefärbten Krystalle des Rohproducts mit Wasser und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol in farblosen Prismen oder Täfelchen vom Schmelzpunkt 191° (uncorr.) erhalten. Es destillirt fast unzersetzt, ist leicht in Alkohol, Aether und Aceton löslich. Aus seiner Lösung in concentrirter Salzsäure fällt es Wasser in amorphen Flocken. Jene Lösung färbt den Fichtenspan roth. — *Benzylidenmethylindol*, $C_{25}H_{22}N_2$, welches aus *Pr 1n-Methylindol* (2 Thln.) und *Benzaldehyd* (1 Thl.) in Gegenwart von sehr wenig Chlorzink auf dem Wasserbade entsteht, wird aus dem krystallinischen Reactionsproducte durch Auskochen des letzteren mit Alkohol und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Aceton in nahezu berechneter Ausbeute erhalten. Der Körper bildet farblose, bei 197° (uncorr.) schmelzende, nicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem Aceton und Eis-

---

[1]) JB. f. 1886, 1131.

essig lösliche Prismen. Die mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung färbt den Fichtenspan schön roth. Eisenchlorid erzeugt in Gegenwart von Eisessig einen schön rothen Farbstoff. — Das aus *Benzaldehyd* und *Skatol* hervorgehende *Benzylidenskatol* ist bereits von Wenzig[1]) ausführlicher[2]) beschrieben worden. — Viel langsamer als die Aldehyde reagiren die *Ketone* mit den *Indolen*. Dagegen vereinigt sich *Brenztraubensäure* sehr leicht mit *Methylketol*. Die hierbei entstehende *Säure* ist in Alkalien sehr leicht löslich, wird durch Mineralsäuren als amorphe, röthliche, körnige Masse gefällt und ist kaum in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich. Sie krystallisirt nur schwierig. — Das *Acetylmethylketol* von Jackson[3]) läfst sich am besten aus heifsem Aceton umkrystallisiren. Seine *Phenylhydrazinverbindung*[4]), $C_9H_8N-C(CH_3)=N_2HC_6H_5$, wird durch Erhitzen des Acetylmethylketols (1 Thl.) mit salzsaurem Phenylhydrazin (3 Thln.) und krystallisirtem Natriumacetat (5 Thln.) in wässerig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, Eindampfen, Auskochen des abgeschiedenen Harzes mit Ligroïn, Lösen des Rückstandes in heifsem Benzol und Zusatz von Ligroïn bis zur Trübung in farblosen, meistens zu Drusen vereinigten Blättchen gewonnen. Sie schmilzt bei 134 bis 138°, löst sich leicht in verdünnten Säuren und wird durch Alkalien wieder abgeschieden. — *Acetanilid* verbindet sich unter gleichen Umständen nicht mit *Phenylhydrazin*. — Die *Verbindung*[5]) des *Methylketols* mit *Phtalsäureanhydrid* bildet farblose, nicht in Wasser, schwer in Aether, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und Eisessig lösliche Prismen. Beim Erhitzen über 200° wird der Körper zersetzt, wobei viel Methylketol, ferner Phtalsäureanhydrid und in kleiner Menge die unveränderte Substanz überdestilliren. Wahrscheinlich ist dieser Körper eine *Ketonsäure* von der Formel $C_9H_8N-CO-C_6H_4-CO_2H$. — Auffallender Weise giebt *Pr 1n-Methylindol* mit *Phtalsäureanhydrid*[5]) das *Phtalylmethylindol*, $(C_9H_8N)_2=C_8H_4O_2$. Dieses wird durch Kochen des Rohproducts mit Wasser, Ausziehen

---

1) Dieser JB. S. 1226. — 2) Vgl. auch JB. f. 1886, 1131. — 3) JB. f. 1881, 500; Fischer, JB. f. 1886, 1131. — 4) JB. f. 1886, 1132. — 5) Daselbst, S. 1131.

des Rückstandes mit Alkohol und Umkrystallisiren des ungelöst Gebliebenen aus kochendem Aceton in farblosen, bei 300° (uncorr. schmelzenden Prismen erhalten. Es ist nicht in Wasser und verdünnten Alkalien, sehr schwer in Aether und Alkohol, leicht in heifsem Aceton löslich. — *Säurechloride* wirken in ähnlicher Weise wie die Säureanhydride auf *Indole* ein. Das bei der Reaction von *Methylketol* auf *Benzoylchlorid* entstehende *Benzoylmethylketol* ist bereits von Demselben und Ph. Wagner[1]) beschrieben worden. Neben ihm entsteht als Hauptproduct der Reaction das Dimethylrosindol[1]). Das Benzoylmethylketol ist offenbar dem Acetylmethylketol (siehe oben) analog constituirt. — Ueber die Reaction[2]) des *Methylketols* mit *Diazoverbindungen* hat Ph. Wagner[3]) ausführlicher berichtet.

Ph. Wagner[4]) hat *Azo-* und *Amidoderivate* des *Methylketols* dargestellt. — *Methylketolazobenzol*, $C_6H_5-N=N-C\equiv[=C(CH_3)-NH-C_6H_4-]$, wurde durch Lösen von Anilin (10 g) in einem Gemische von Salzsäure (25 ccm vom spec. Gewicht 1,19) und Wasser (10 g), Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit und Natriumacetat (40 g des krystallisirten Salzes) in concentrirter wässeriger Lösung, sowie Versetzen der gut gekühlten Flüssigkeit mit einer Lösung von Methylketol (13 g) in Alkohol (200 ccm) und schliefsliches Eingiefsen in viel kaltes Wasser als hellgelber Niederschlag erhalten. Die Ausbeute betrug 90 bis 95 Proc. der theoretischen. Die aus heifsem Ligroïn krystallisirte Verbindung bildet rothe, compacte, bei 115 bis 116° (uncorr.) schmelzende, theilweise unzersetzt destillirende, kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol lösliche Kryställchen. Aus der alkoholischen Lösung wird der Körper durch Wasser in orangegelben, glänzenden Blättchen abgeschieden. Concentrirte Salzsäure löst ihn und bewirkt selbst beim Kochen keine Zersetzung. Bei der Reduction der Verbindung in alkoholischer Lösung (10 Thle. Alkohol) mit granulirtem Zinn (2 Thln.) in der Wärme unter allmählichem Zusatze von concentrirter Salzsäure entsteht Anilin

---

[1]) Dieser JB. S. 1234. — [2]) JB. f. 1886, 1132. — [3]) Siehe die folgende Abhandlung. — [4]) Ann. Chem. 242, 383.

neben *Monoamidomethylketol*, $(NH_2)C \equiv [=C(CH_3)-NH-C_6H_4]$. Man erwärmt bis zum Verschwinden der gelbrothen Farbe der Lösung und bis Wasser keine Fällung mehr bewirkt, dampft zur Krystallisation ein, wäscht das abgeschiedene salzsaure Amidomethylketol mit salzsäurehaltigem Wasser und fällt aus seiner wässerigen Lösung mit Ammoniak die freie Base. Diese bildet farblose, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroïn, schwer in kaltem, viel leichter in heifsem Wasser lösliche und bei 112 bis 113° (uncorr.) schmelzende Blättchen. An der Luft wird sie rasch rosa, später dunkelroth. Noch schneller verändern sie alle Oxydationsmittel. Das *Chlorhydrat*, $C_9H_{10}N_2 . HCl$, ist in heifsem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen Prismen, welche sich an der Luft gelb bis roth färben. Das Salz wird aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt. Wenn das Amidomethylketol mit Zinkstaub und Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt wird, so zeigt die Flüssigkeit sehr bald die Fichtenspanreaction der Indole, die bei anhaltendem Erhitzen wieder verschwindet. Wird nunmehr mit Alkali übersättigt und mit Wasserdampf destillirt, so geht neben Ammoniak nur *Hydromethylketol* über. Als salzsaures Amidomethylketol (1 Thl.) in concentrirter wässeriger Lösung mit einer 5 procentigen Eisenchloridlösung (100 Thln.) auf 50 bis 60° erwärmt wurde, schieden sich bald hellgelbe Flocken eines Gemenges zweier Körper aus. Eine von diesen *Substanzen* ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt nur schwer. Sie wurde nicht weiter untersucht. Die zweite *Substanz*, C_9H_7NO, ist in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt aus heifsem Benzol in goldgelben, bei 212° (uncorr.) zusammensinternden und bei 225° unter partieller Zersetzung schmelzenden Blättchen. Sie löst sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, sowie etwas leichter in heifsem Aceton als in Alkohol und Aether. — Ein *Jodhydrat*, $C_9H_9N . HJ$, des *Methylketols* wird durch Einleiten von Jodwasserstoff in eine wasserfreie, ätherische Lösung von Methylketol in weifsen Flocken erhalten. Diese sind sehr empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit. Wasser zerlegt die Verbindung sofort in ihre Componenten. An der Luft wird sie gelb und später braun.

E. Fischer und Ph. Wagner[1]) machten Mittheilungen über *Rosindole*. — Wenn *Methylketol* (1 Thl.) mit Benzoylchlorid (1 Thl.) und etwas Chlorzink auf dem Wasserbade erhitzt wird, so wird das Gemisch rasch dunkelviolett, sodann tritt eine lebhafte Reaction ein und die resultirende Schmelze enthält als Hauptproduct einen rothen, sehr dem Fuchsin ähnelnden *Farbstoff*, welcher das *Chlorhydrat*, $C_{25}H_{20}N_2 . HCl$, einer roth gefärbten *Base*, $C_{25}H_{20}N_2$, ist und nach der Gleichung $2 C_9H_9N + C_7H_5OCl = C_{25}H_{20}N_2 . HCl + H_2O$ entsteht. Bei der Reduction des Körpers in warmer, alkoholischer Lösung mit Ammoniak und Zinkstaub entsteht farbloses *Benzylidenmethylketol* (Schmelzpunkt 247 bis 248°), welches auch direct aus Methylketol und Benzaldehyd hervorgeht[2]) und bei der Oxydation mit Eisessig und Eisenchlorid in der Hitze leicht in obigen Farbstoff übergeht. Analog verhalten sich die Benzaldehydderivate des *Skatols* und *Pr 1n-Methylindols*. Die hierher gehörigen Farbstoffe, welche als Rosindole bezeichnet werden, scheinen in naher Beziehung zu den Triphenylmethanabkömmlingen zu stehen. Der einfachste Vertreter dieser Gruppe müfste aus dem Indol entstehen und die Formel $C_{23}H_{16}N_2$ besitzen. Der Farbstoff aus Methylketol ist ein Dimethylderivat jenes einfachsten Vertreters. Derselbe — das *Dimethylrosindol*, $C_{25}H_{20}N_2$ — wird in Form des Chlorhydrats, $C_{25}H_{20}N_2 . HCl$, aus der Rohschmelze durch Behandeln der letzteren mit Wasserdampf, Auskochen mit Wasser und Auskrystallisirenlassen in kleinen, cantharidengrünen, sehr dem Fuchsin ähnelnden Kryställchen gewonnen. Aus der heifsen, wässerigen Lösung dieses Salzes fällen Alkalien die Farbbase als gelbrothen, flockigen, beim Kochen dunkler und körnig-krystallinisch werdenden Niederschlag. Aus heifsem Alkohol krystallisirt die Base in gelbrothen, prismatischen Kryställchen. In der Kälte fällt sie amorph und mit gelber Farbe aus; sie ist dann sehr leicht in Aether und Alkohol löslich. Die durch Erhitzen krystallinisch und roth gewordene Base ist in Aether sehr schwer und auch in Alkohol viel schwerer löslich als die amorphe. Die

---

[1]) Ber. 1887, 815. — [2]) Vgl. E. Fischer, JB. f. 1886, 1131.

Base schmilzt bei etwa 270°. Die beständigen *Salze* sind in Wasser und Alkohol löslich und färben Seide und Wolle schön roth. Das *Chlorhydrat* ist selbst in heifsem Wasser ziemlich schwer löslich. Die gelbrothe Lösung der Base in Alkohol wird durch Alkalien fuchsinroth gefärbt. Das Rohproduct von der Einwirkung des Benzoylchlorids auf Methylketol hinterläfst beim Auskochen mit Wasser das *Benzoylmethylketol*, $C_6H_5CO{-}C_9H_8N$, welches aus heifsem Alkohol in farblosen, bei 82° schmelzenden, ziemlich schwer in Aether und Alkohol, sehr schwer in heifsem Wasser löslichen Blättchen krystallisirt. Auch dieser Körper fällt in der Kälte amorph aus, wird aber beim Kochen mit Wasser krystallinisch. Er ist in Aether leicht löslich. Das Rosindol ist wahrscheinlich das Anhydrid, $C_6H_5{-}C{\equiv}[{-}C_9H_9N,{-}C_9H_7N{-}]$, des Carbinols $C_6H_5{-}C(OH){=}[{-}C_9H_8N]_2$.

A. Pictet und L. Duparc[1]) berichteten über *Pr-3-Aethylindol*, $C_{10}H_{11}N$, welches Sie neben wenig *Chinaldin*[2]) bei der Condensation von *Anilin* mit *Milchsäure* in Gegenwart von Chlorzink erhalten zu haben glauben. Zur Ausführung dieser Darstellung wurde Anilin (30 g) mit Chlorzink (50 g), syrupöser Milchsäure (35 g) und Sand (200 bis 300 g) aus einer Kupferretorte destillirt, das im Destillat befindliche Oel mit Aether aufgenommen, diese Lösung mit kleinen Mengen verdünnter Salzsäure völlig erschöpft, sodann der Aether verjagt und der Rückstand destillirt. Hierbei ging das Pr-3-Aethylindol über. Die der ätherischen Lösung durch Salzsäure entzogenen Basen (siehe oben) bestanden aus Anilin, Chinaldin und anscheinend Tetrahydrochinaldin (Siedepunkt 246 bis 248°[3]). Das *Pr-3-Aethylindol* (siehe oben), $C_{10}H_{11}N$, bildet ein hellgelbes, in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz nicht erstarrendes, unter 730 mm Druck bei 282 bis 284° (corr.) unter Zersetzung siedendes Oel. Es färbt in alkoholischer Lösung einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv rosaroth. Wasser nimmt es sehr schwer, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und Ligroïn da-

[1]) Ber. 1887, 3415. — [2]) Vgl. Wallach und Wüsten, JB. f. 1883, 690. — [3]) Döbner und v. Miller, JB. f. 1883, 1324.

gegen leicht auf. In verdünnten Mineralsäuren und in Alkalien ist der Körper unlöslich, mit Wasserdampf leicht flüchtig. In Chloroformlösung giebt er mit etwas Brom in gelinder Wärme eine sehr intensive, violette Färbung, welche der Farbe der Kaliumpermanganatlösungen täuschend ähnelt. Aus seiner dunkelrothen Lösung in Benzol wird das *Pikrat* durch Ligroïn in rothen, bei 143° schmelzenden Flocken gefällt. Eine auf 0° abgekühlte Lösung des Indols in Eisessig liefert mit der berechneten Menge einer concentrirten, wässerigen Lösung von Natriumnitrit ein rothes Oel, welches in Aether leicht löslich ist, den Fichtenspan nicht färbt und die Liebermann'sche Reaction der *Nitrosoamine* giebt. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure wird dieser Körper wieder in das Aethylindol verwandelt. Letzteres giebt, in ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt, ein *Chlorhydrat*. In Gegenwart von etwas Chlorzink liefert es mit Benzaldehyd bei Wasserbadtemperatur einen violetten *Farbstoff*, welcher vielleicht in die Classe der *Rosindole* (S. 1234) gehört. Bei der Oxydation des Aethylindols mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung resultirten vorwiegend Harze. Das stark eingeengte Filtrat lieferte durch Ansäuern, Ausziehen mit Aether, Verdunsten dieser Lösung und Stehenlassen des erhaltenen Syrups im Exsiccator sehr leicht lösliche Krystalle einer *Säure*. Letztere ist noch zu charakterisiren und auch noch näher zu untersuchen. Wahrscheinlich ist dieselbe *Formyl-o-amidobenzoësäure*, jedenfalls aber nicht *Propionyl-o-amidobenzoësäure*, welche letztere Dieselben aus *Propionyl-o-toluidin*, $C_6H_4(CH_3)_{[1]}(NH{-}CO{-}C_2H_5)_{[2]}$, bereiteten. Letzteres resultirte leicht und in guter Ausbeute durch sechsstündiges Kochen von o-Toluidin mit Propionsäure, Destillation des Products und Umkrystallisiren der bei 290 bis 300° übergehenden Antheile aus Benzol in langen, weifsen, bei 87° schmelzenden, schwer in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Chlorofom löslichen und unzersetzt bei 298 bis 299° (corr.) unter 730 mm Druck siedenden Krystallen. Der Körper wird durch Kaliumpermanganat in der Wärme leicht in *Propionyl-o-amidobenzoësäure*, $C_6H_4(CO_2H)_{[1]}(NH{-}CO{-}C_2H_5)_{[2]}$, übergeführt. Diese erscheint aus heifsem Wasser in weifsen, bei 117°

schmelzenden, leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem, sehr schwer in kaltem Wasser löslichen Nadeln. Ihr *Silbersalz* krystallisirt aus Wasser in weifsen Nädelchen. Das *Ammoniumsalz* ist mäfsig leicht löslich.

A. Pfülf[1]) berichtete über das *Pr 1n-Phenylindol* von E. Fischer und Hefs[2]), sowie über das *Pr 1n, 2-Diphenylindol.* — Das erstere siedet unter 757 mm Druck bei 326 bis 327° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Es erstarrt in einer Kältemischung nicht, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die Lösung in letzterem wird auf Zusatz von Pikrinsäure schwach roth, scheidet aber kein *Pikrat* ab. — Als eine möglichst neutrale Lösung der *Pr 1n, 2-Phenylindolcarbonsäure*[3]) in der Kälte mit unterchlorigsaurem Natrium versetzt wurde, fiel ein rothes, allmählich krystallinisch erstarrendes Harz nieder. Letzteres wurde mit Alkohol und alkoholischer Natronlauge kurze Zeit gekocht, die Flüssigkeit sodann verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und dem Filtrate Salzsäure hinzugefügt. Der sich ergebende rothe, flockige Niederschlag krystallisirte aus Aether in rothen, bei 134° schmelzenden Tafeln. Es lag das *Phenylpseudoïsatin*, $C_6H_4=[-CO-CO-N(C_6H_5)-]$, vor. Dieses ist sehr schwer in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich. — Wenn man *Diphenylhydrazin* (1 Mol.) mit *Acetophenon* (1 Mol.) 20 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und das ausfallende, dunkelrothe, in starker Kälte erstarrende Oel in heifsem Alkohol löst, so krystallisirt beim Erkalten *Acetophenondiphenylhydrazin* in fast farblosen, warzenförmigen Aggregaten vom Schmelzpunkt 97 bis 98° aus, die in Aether und heifsem Alkohol leicht löslich sind. Der Körper giebt bei drei bis fünf Minuten dauerndem Erhitzen auf 170 bis 180° mit 5 Thln. Chlorzink das *Pr 1n, 2-Diphenylindol*, zu dessen Isolirung man die Schmelze mit verdünnter Salzsäure auslaugt, den Rückstand längere Zeit mit Wasserdampf behandelt und sodann mit Aether auszieht. Der filtrirte, ätherische Auszug liefert durch Verdampfen und Destilliren des Rückstandes das Diphenylindol als gelbes, oberhalb 360°

---

[1]) Ann. Chem. 239, 220. — [2]) JB. f. 1884, 893. — [3]) Daselbst, S. 892.

siedendes Oel. Krystallisirt wurde dasselbe seither nicht erhalten. Die Substanz färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan tief blauviolett. Sie ist nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Ein *Pikrat* liefert sie nicht.

A. Schlieper [1]) hat *α-Naphtindol* in analoger Weise erhalten, wie früher [2]) die *β*-Naphtindole, und zwar aus den Verbindungen des *α-Naphtylhydrazins* mit Brenztraubensäure durch Schmelzen mit Chlorzink. Die Reaction verläuft im gegenwärtigen Falle glatter und liefert Producte von besseren Eigenschaften als im früheren. — *α-Naphtylhydrazinbrenztraubensäure* [3]) (50 g) wurde mit absolutem Alkohol (400 g) und concentrirter Schwefelsäure (40 g) eine Stunde lang gekocht und ihr direct beim Erkalten und nach dem Eindampfen in gelben Nadeln auskrystallisirender *Aethyläther*, $C_{10}H_7N_2H{=}C(CH_3)CO_2C_2H_5$, aus Alkohol umkrystallisirt, worauf derselbe gelbe, bei 100° schmelzende, nicht in Wasser und kalten Alkalilaugen, leicht in Benzol, Chloroform, Eisessig, Aether und heifsem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroïn lösliche Prismen vorstellte. Dieser Aether (5 bis 10 g) wurde mit 1 Thl. trockenen Chlorzinks etwa zwei Minuten lang auf 195° erhitzt. Die Schmelze liefs bei der Behandlung bei 220 bis 230° mit einem kräftigen Strome von stark überhitztem Wasserdampf den *α-Naphtindolcarbonsäure-Aethyläther*, $C_{10}H_6{=}[-NH-C(CO_2C_2H_5){=}CH-]$, überdestilliren, welcher aus heifsem Alkohol in farblosen, bei 170° schmelzenden, leicht in Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn, kaum in Wasser löslichen Nadeln krystallisirt. Wenn man jene Schmelze mit verdünnter Salzsäure auskocht, den Rückstand mit Wasser wäscht, trocknet, mit Aether auszieht, dessen Verdampfungsrückstand mit 10procentiger, alkoholischer Kalilauge ½ Stunde kocht, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure nahezu neutralisirt, den Alkohol verjagt und das alkalische Filtrat mit überschüssiger Salzsäure versetzt, so fällt die *α-Naphtindolcarbonsäure*, $C_{10}H_6{-}[-NH-C(CO_2H){=}CH-]$, als brauner, voluminöser Niederschlag aus. Durch Kochen des letzteren

---

[1]) Ann. Chem. 239, 229. — [2]) JB. f. 1886, 1156. — [3]) Daselbst, S. 1091.

in ammoniakalischer Lösung mit Thierkohle, Ausfällen des braungelben Filtrats mit Chlorbaryum, Lösen des niedergefallenen Baryumsalzes in viel heifsem Wasser, Zusatz von Salzsäure, Verwandlung der ausfallenden Carbonsäure in das *Natriumsalz*, welches aus heifsem Wasser in fast farblosen, silberglänzenden Blättchen krystallisirte, und Ansäuern der Lösung dieses Salzes resultirte die *α-Naphtindolcarbonsäure* in reinem Zustande. Sie bildet feine, weifse, bei 202° schmelzende, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Ligroïn und Benzol, sehr schwer in heifsem Wasser lösliche Nädelchen. Die Lösung der Säure in Ammoniak scheidet bei längerem Kochen wieder die freie Säure ab. Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes liefert mit Silbernitrat das *Silbersalz* in weifsen, in Wasser unlöslichen Flocken. Auch die Salze anderer Schwermetalle erzeugen in Wasser schwer lösliche, meistens flockige Niederschläge. Das *Nickelsalz* krystallisirt aus heifsem Wasser in grünlichen, büschelförmig, das *Cadmiumsalz* in gelben, sternförmig gruppirten Nadeln. Das *Calciumsalz* ist in heifsem Wasser ziemlich leicht, das in Nadeln krystallisirende *Baryumsalz* viel schwerer löslich. Das *Kaliumsalz* ist in Wasser und Kalilauge sehr leicht löslich. Die Säure zeigt nicht die Fichtenspanreaction. Beim Erhitzen auf 210 bis 220° zerfällt sie in Kohlensäure und *α-Naphtindol*, $C_{10}H_6$=[–NH–CH =CH–], welches überdestillirt und durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Ligroïn, sowie Umsublimiren rein gewonnen wird. Das α-Naphtindol schmilzt bei 174 bis 175° (uncorr.), ist etwas in heifsem Wasser, ziemlich schwer in verdünntem Eisessig und Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Es krystallisirt in Blättchen von schwachem Geruch und geht mit Wasserdämpfen nur schwer über. Ein mit seiner alkoholischen Lösung getränkter Fichtenspan wird durch Salzsäure tief blauviolett gefärbt. Die *Pikrinsäureverbindung* stellt Nadeln vor. Die Eisessiglösung des α-Naphtindols wird auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure schön weinroth und scheidet auf Wasserzusatz einen braunrothen Körper aus. Chromsäure fällt aus der essigsauren Lösung des Indols einen schwarzen, Natriumnitrit einen braunen Körper. Wenn die Lösung des α-Napht-

indols in Eisessig mit concentrirter Salzsäure und dann mit Wasser versetzt wird, so fällt ein farbloser, flockiger Niederschlag aus, der nach dem Ausziehen mit Aether, Lösen in wenig Alkohol und Fällen mit Aether eine der Formel $(C_{10}H_6{=}[-NH-CH{=}CH-])_2 . HCl$ entsprechende Zusammensetzung hat. Beim Kochen einer verdünnten essigsauren Lösung des α-Naphtindols mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd tritt langsam eine blaugrüne Färbung und ein ebenso gefärbter Niederschlag auf. Letzterer enthält nur Spuren eines *Farbstoffes*, welcher vielleicht der *Indigo der Naphtalinreihe* ist. In Chloroform ist er mit blaugrüner Farbe löslich. Beim Erhitzen liefert er violettrothe Dämpfe. — *α-Hydronaphtindol* ergiebt sich durch Kochen der alkoholischen Lösung des α-Naphtindols unter zeitweisem Zusatze von Zinkstaub und Salzsäure, bis ein eingetauchter Fichtenspan nicht mehr blauviolett gefärbt wird. Das Filtrat wird mit Wasser versetzt, mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgezogen, dessen Verdunstungsrückstand in warmer, verdünnter Salzsäure gelöst, die Base durch Alkali abgeschieden, mit Aether aufgenommen, dieser Auszug verdunstet und der Rückstand im Vacuum destillirt. Die Base ergab sich als hellgelbes, rasch erstarrendes Oel, welches farblos ist und die Fichtenspanreaction nicht mehr zeigt. Silbernitrat, Eisenchlorid und salpetrige Säure färben die alkoholische Lösung prachtvoll rothviolett. Die *Salze* mit Mineralsäuren sind in Wasser löslich. Das *Oxalat* wird aus der ätherischen Lösung der Base durch Oxalsäure als weifser Niederschlag gewonnen. Es erscheint aus heifsem Alkohol in farblosen, bei 166° schmelzenden Nadeln. — *Pr 2-Methyl-α-naphtindol*, $C_{13}H_{11}N$, wurde aus *Aceton-α-naphtylhydrazin* [1]) durch ganz kurzes Schmelzen mit 2 Thln. Chlorzink bei 175 bis 180°, Behandeln der Masse mit verdünnter Salzsäure, Ausziehen mit Aether, Lösen des Verdunstungsrückstandes in Benzol, Verdampfen der Lösung, Destilliren des Rückstandes im Vacuum und Umkrystallisiren des Destillates aus heifsem Ligroïn rein gewonnen. Es schmilzt bei 132°, ist in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht, in kal-

---

[1]) JB. f. 1886, 1091.

tem Ligroïn schwer, in heifsem Wasser etwas löslich, mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan färbt es stark blauviolett. Das *Pikrat* krystallisirt aus heifsem Benzol in dunkelrothen, bei 167 bis 168° schmelzenden Nadeln. Die Lösung dieses Methylnaphtindols in Eisessig wird auf Zusatz von Eisenchlorid schön kirschroth und giebt alsdann mit Wasser einen ebenso gefärbten Niederschlag.

A. Steche[1]) berichtete über *Derivate* des *β-Naphtindols.* — Das *Pr 2-3-Dimethyl-β-naphtindol* wurde in folgender Weise dargestellt. Es wurde β-Naphtylhydrazin mit Lävulinsäure in alkoholischer Lösung zusammengebracht und dann mit Wasser verdünnt, wobei *β-Naphtylhydrazinlävulinsäure* krystallinisch ausfiel. Diese liefs sich durch Umkrystallisiren aus Benzol reinigen. An der Luft färbte sie sich bald roth und zerflofs später zu einem dunkelbraunen Oele. Ihr beständigeres *Anhydrid*, $C_{10}H_7N=[-N=C(CH_3)-CH_2-CH_2-CO-]$, resultirt durch Erhitzen der Säure auf 170 bis 175°. Es krystallisirt aus heifsem Alkohol in weifsen, bei 119° schmelzenden Nadeln, welche aber auch schon auf kochendem Wasser schmelzen und sich dabei merklich auflösen. Der weifse, aus β-Naphtylhydrazin und Lävulinsäureäther in warmer, alkoholischer Lösung erhaltene *β-Naphthydrazinlävulinsäure-Aethyläther*, $C_{17}H_{20}N_2O_2$, bildete schwach gelbe, bei 129 bis 130° schmelzende Krystalle. Wird dieser Aether mit 5 Thln. Chlorzink 15 bis 20 Minuten lang auf 130 bis 135° erhitzt, so entsteht die *Pr 3-2-Methyl-β-naphthylindolessigsäure*, $C_{15}H_{13}NO_2$, welche aus Aceton krystallisirt werden kann. Die Krystalle enthalten ½ Mol. Krystallaceton. Die Säure ist ziemlich leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, sehr schwer in Wasser, Benzol und Chloroform löslich. Das *Silbersalz*, $C_{15}H_{12}NO_2Ag$, fällt in weifsen Flocken aus, welche beim Kochen mit Wasser Silber abscheiden. Durch Erhitzen der Säure auf 210° zerfällt sie in Kohlensäure und *Pr 2-3-Dimethyl-β-naphtindol*, $C_{10}H_6=[-C(CH_3)=C(CH_3)-NH-]$, welches überdestillirt. Aus alkoholischer Lösung wird dasselbe durch wenig Wasser in sechsseitigen,

[1]) Ann. Chem. 242, 367.

farblosen Tafeln abgeschieden, welche bei 126° schmelzen, leicht in Alkohol und Eisessig, nicht in Wasser löslich und mit Wasserdampf kaum flüchtig sind. Die Fichtenspanreaction giebt dieser Körper nicht. Sein *Pikrat* ist dunkelroth. Das in Eisessiglösung entstehende *Nitrosoamin* wird durch Wasser krystallinisch gefällt. Die Lösung dieses Indols in Eisessig wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Flüssigkeit entsteht daraus *Hydrodimethyl-β-naphtindol*, $C_{14}H_{15}N$. Dieses wird durch Verdampfen unter Zusatz von Wasser, Uebersättigen mit Alkali, Ausziehen mit Aether, Verdunsten dieser Lösung, Ausziehen des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure, Fällen dieser Lösung mit Alkali, Aufnehmen mit Aether und Verdunstenlassen als hellgelbes, zähes Oel erhalten. Es färbt sich mit Oxydationsmitteln roth. Sein *Chloroplatinat* fällt in gelblichen Nadeln aus, welche kochendes Wasser zersetzt. — Das *Pr 2-3-Dimethylindol* [1]) lieferte durch Reduction in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure, sowie Abscheiden der gebildeten Hydrobase in der oben beschriebenen Weise das *Hydro-Pr 2-3-dimethylindol*, $C_{10}H_{13}N$, vom Siedepunkt 229 bis 231° (750 mm Druck). Dasselbe ist leicht in Mineralsäuren löslich und bildet ein schwer lösliches *Chloroplatinat*.

A. Michael [2]) berichtete über die Bildung von *Indigblau* aus *o-Nitrophenylpropiolsäure* mittelst *Cyankaliums*. Das Kaliumsalz dieser Säure liefert beim Erhitzen in wässeriger Lösung mit reinem Cyankalium und etwas Glucose bald einen Niederschlag von Indigblau. Das gleiche Resultat ergiebt sich bei Anwendung von Blausäure, selbst in grofsem Ueberschusse. In Abwesenheit von Glucose giebt jenes Salz mit Cyankalium kein Indigblau, sondern anscheinend intermediäre Producte. Derselbe stellte ferner noch theoretisch speculative Erörterungen an über die chemischen Vorgänge bei der Baeyer'schen Indigosynthese, auf welche hier nur verwiesen werden kann.

[1]) JB. f. 1886, 1141. — [2]) J. pr. Chem. [2] 35, 254.

Alkohole der Fettreihe.

F. Flawitzky [1]) veröffentlichte eine Abhandlung über die Beziehungen zwischen den Siedetemperaturen der einatomigen Alkohole und ihrer chemischen Constitution. Er kommt zu dem Schlusse, dafs sich für bekannte Constitutionsfälle die Siedepunkte der betreffenden Verbindungen annähernd genau vorhersagen lassen. Die Abhandlung läfst sich im Auszuge kaum wiedergeben und es mufs daher bezüglich derselben auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Nach A. Wolkow [2]) zersetzen sich reine, *primäre*, monoatomige *Alkohole* selbst beim Erhitzen auf 200 bis 300° nicht, dagegen wird durch die Anwesenheit sehr geringer Mengen Methyljodid die Zersetzung beim Erhitzen bedingt. *Secundäre* und *tertiäre Alkohole* liefern unter denselben Verhältnissen Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n H_{2n}$ und Wasser, die primären Alkohole Wasser und Aether [3]).

J. Obermeyer [4]) veröffentlichte eine Abhandlung über das *Methylmercaptan* [5]) und einige seiner Derivate. Die Darstellung des Methylmercaptans geschah nach folgenden Methoden. In ein Gemisch von 25 g Rhodanmethyl und 50 ccm absolutem Alkohol wurde trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, die Flüssigkeit alsdann von dem ausgeschiedenen Salmiak getrennt und über gebrannten Kalk gestellt, wobei sich nach zwölf Stunden ein fettig aussehender Krystallbrei abschied. Durch Erhitzen dieser Krystalle [6]) auf 180 bis 190° liefs sich ein Methylmercaptan abspalten, doch betrug die Ausbeute aus 25 g Rhodanmethyl weniger als 1 g Mercaptan. Ferner konnte Methylmercaptan durch Einwirkung von Ammoniak auf Sulfocyanursäure-Methyläther nach den Angaben von Hofmann [7])

---

[1]) Ber. 1887, 1948. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 47, 170 (Corresp.) — [3]) Vgl. JB. f. 1885, 1176 f. (Bugajew und Wolkow). — [4]) Ber. 1887, 2918. — [5]) Vgl. die Abhandlung von Klason über denselben Gegenstand, dieser JB. S. 1245 f. — [6]) Vgl. JB. f. 1881, 323 (Verhalten des Amido-α-thioameisensäure-Aethylesters beim Erhitzen). — [7]) JB. f. 1885, 614.

gewonnen werden. Am geeignetsten erwies sich für die Darstellung gröſserer Mengen dieses Körpers die Methode von Liebig [1]), die Destillation von methylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumsulfhydrat und Reinigen des bei 21° siedenden schwefelwasserstoffhaltigen Mercaptans mittelst der Bleiverbindung. — Das *Bleimethylmercaptid*, $Pb(SCH_3)_2$, ist ein gelber Niederschlag und entsteht beim Einleiten von Methylmercaptan in eine Lösung von essigsaurem Blei. Das *Quecksilbermethylmercaptid*, $Hg(SCH_3)_2$, bildet sich durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf eine alkoholische Methylmercaptanlösung als eine weiſse, in Alkohol äuſserst schwer lösliche Krystallmasse. — *Thioëssigsäure-Methyläther*, $CH_3-COSCH_3$ [2]), wurde beim Behandeln von Bleimethylmercaptid mit Acetylchlorid als ein bei 95 bis 96° siedendes Oel erhalten. *Thiopropionsäure - Methyläther*, $C_2H_5-COSCH_3$, eine farblose, widerlich riechende Flüssigkeit, siedet bei 119 bis 120° und bildet sich auf analoge Weise aus Bleimethylmercaptid und Propionylchlorid; ebenso entsteht aus Isobutyrylchlorid und Bleimethylmercaptid der *Thioïsobuttersäure-Methyläther*, welcher ein widerlich riechendes, zwischen 140 und 144° siedendes Oel vorstellt. *α-Thiobenzoësäure-Methyläther* (Siedepunkt 231 bis 232°) entsteht beim Erwärmen von Bleimethylmercaptid mit Benzoylchlorid. — *Methylisopropylsulfid*, $CH_3-S-C_3H_7$, wird am besten dargestellt, indem man einer Lösung von Natrium in mit absolutem Aether stark verdünntem Isopropylmercaptan nach und nach Methyljodid zufügt. Aus dem Reactionsproducte konnte durch fractionirte Destillation das *Methylisopropylsulfid* (Siedepunkt 93 bis 95°) gewonnen werden. Als Nebenproduct bildete sich *Isopropyldisulfid*, $(C_3H_7)_2S_2$ [3]). — *Methylamylsulfid*, $CH_3-S-C_5H_{11}$, läſst sich durch Erhitzen von überschüssigem Bleimethylmercaptid mit Amyljodid auf 140 bis 150° nur in sehr unreinem Zustande erhalten; besser gelingt die Bildung dieses Körpers bei der Einwirkung von Natriumamylmercaptid auf Methyljodid. Die

[1]) Ann. Chem. Pharm. 11, 14 (Liebig, Aethylmercaptan); daselbst 15, 239 (Gregory, Methylmercaptan) (1835). — [2]) JB. f. 1875, 257. — [3]) JB. f. 1882, 997.

Verbindung siedet bei 136 bis 138°. In geringer Menge entstand bei dieser Reaction das *Isoamyldisulfid*, $(C_5H_{11})_2S_2$ [1]), vom Siedepunkte 250°. — *Methylallylsulfid*, $CH_3-S-C_3H_5$, ist eine klare, durchdringend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 91 bis 93°; sie bildet sich beim Erhitzen von Bleimethylmercaptid mit Allylmonobromid und etwas Aether auf 100°. — Werden 25 g Tribromallyl mit überschüssigem Bleimethylmercaptid und etwas Aether längere Zeit auf 150° erhitzt, so erhält man ein gelbes, beim Destilliren sich leicht zersetzendes Oel, dessen Analyse annähernd auf *Methylmonobromallylsulfid*, $CHBr=CH-CH_2-S-CH_3$, stimmt. — Benzylchlorid und überschüssiges Bleimethylmercaptid lieferten beim Erhitzen auf 100° eine klare, meerrettigähnlich riechende, zwischen 195 und 198° siedende Flüssigkeit, das *Methylbenzylsulfid*, $CH_3-S-C_7H_7$. — Aus Bleithiophenol und Methyljodid entsteht *Methylphenylsulfid* (*Sulfanisol*), $CH_3-S-C_6H_5$, eine wasserhelle, wie Gasolin riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 187 bis 188°. — Zur Darstellung von *Thioresorcin-Dimethyläther*, $C_6H_4(SCH_3)_2$, wird das Bleisalz des Thioresorcins [2]) mit einer ätherischen Lösung von Methyljodid zwei bis drei Stunden lang auf 100° erwärmt, wodurch man den neuen Aether schliefslich als eine Flüssigkeit von unangenehmem Geruche und dem Siedepunkte 278° erhält. — Das *Methyldiphenylsulfid*, $CH_3-S-C_{12}H_9$, bildet sich, wenn man die Bleiverbindung des Diphenylsulfhydrats [3]) auf ätherisches Methyljodid einwirken läfst. Die Verbindung krystallisirt aus heifsem Alkohol in äufserst feinen, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkte 107 bis 108°. Auf analoge Weise entsteht aus dem Bleisalze des Diphenyldisulfhydrats [4]) mit Methyljodid der *Diphenyldisulfhydrat-Dimethyläther*, $C_{14}H_{14}S_2$, welcher sich aus heifsem Alkohol in hellgelblichen Blättchen vom Schmelzpunkte 185 bis 186° abscheidet.

P. Klason [5]) stellte eine Reihe *Sulfhydrate* und *Sulfide* des *Methans* und *Aethans* dar. — *Methylsulfhydrat* [6]) wird gewonnen,

---

1) JB. f. 1882, 997. — 2) JB. f. 1870, 555. — 3) JB. f. 1880, 927. — 4) Daselbst, S. 929. — 5) Ber. 1887, 3407. — 6) Ann. Chem. Pharm. 15, 239 (Gregory).

indem man eine concentrirte Lösung von methylschwefelsaurem Natrium zusammen mit einem grofsen Ueberschusse einer concentrirten Kaliumsulfhydratlösung destillirt. Die entweichenden Gase werden zuerst durch concentrirte Kalilauge vom Schwefelwasserstoff möglichst befreit und dann in Kalilauge (1 Thl. Kaliumhydroxyd, 2 Thle. Wasser) geleitet, durch welche das Methylsulfhydrat absorbirt wird, während das gleichzeitig übergehende Methylsulfid sich auf der Oberfläche der Kalilauge ansammelt. Nach Entfernung der letzten Spuren Schwefelwasserstoff durch essigsaures Blei zersetzt man diese Lösung von Methylsulfhydrat in Kalilauge durch concentrirte Salzsäure und condensirt das in Freiheit gesetzte Methylsulfhydrat in einer Kältemischung. Die Verbindung ist eine farblose, dünnflüssige, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 5,8° (bei 752 mm Druck) und abscheulichem Geruche [1]. — *Quecksilbermethylmercaptid*, $(CH_3S)_2Hg$ [2], entsteht beim Einleiten von Methylsulfhydrat in wässerige Cyanquecksilberlösung in Form viereckiger, mikroskopischer Prismen. — Das *Bleimethylmercaptid*, $(CH_3S)_2Pb$ [3], bildet mikroskopische, lichtempfindliche Tafeln. — *Wismuthmethylmercaptid*, $(CH_3S)_3Bi$, krystallisirt in mikroskopischen, gelben Nadeln. — *Silbermethylmercaptid*, CH_3SAg, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag. — Zur Darstellung des *Aethylsulfhydrats* [4] wird äthylschwefelsaures Natrium mit überschüssiger, concentrirter Kaliumhydratlösung aus dem Wasserbade destillirt. Nachdem das übergegangene Oel durch Quecksilberoxyd von Schwefelwasserstoff und durch Kalilauge von Aethylsulfid gereinigt ist, wird das Aethylsulfhydrat durch eine Säure oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. — *Kupferäthylmercaptid*, C_2H_5SCu, erhält man durch Einwirkung von Aethylsulfhydrat auf ein Gemisch der Lösungen von schwefelsaurem Kupfer und essigsaurem Natrium als ein

---

[1]) Das von Gregory (Ann. Chem. Pharm 15, 239) und Obermeyer (dieser JB. S. 1243 f.) erhaltene Methylsulfhydrat vom Siedepunkte 21° war nach Klason durch Methylsulfid verunreinigt. — [2]) Dieser JB. S. 1244 (Obermeyer). — [3]) Daselbst. — [4]) JB. f. 1872, 300; f. 1873, 516; f. 1878, 518; f. 1881, 534; f. 1882, 172.

lichtgelbes, amorphes Pulver. — *Methylsulfid* und *Aethylsulfid* liefsen sich bei Anwendung von Kalilauge, welche zur Hälfte mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, ebenso wie die entsprechenden Sulfhydrate gewinnen. Der Siedepunkt des *Methylsulfids* ist 37,2° bei 758 mm Druck, derjenige des *Aethylsulfids* 91,9°, welche Grade mit den von Beckmann [1]) angegebenen übereinstimmen. — *Methyläthylsulfid* [2]) entsteht durch Destillation einer Lösung von Methylsulfhydrat in Kalilauge mit äthylschwefelsaurem Natrium; es bildet ein bei 66,9° siedendes Oel.

Derselbe [3]) versuchte *Methyltetrasulfid*, $(CH_3)_2S_4$, darzustellen, indem Er die berechnete Menge Methylsulfhydrat in 100 g Chlorschwefel, S_2Cl_2, einleitete. Das nicht krystallinische Reactionsproduct, welches Methyltetrasulfid enthielt, dissociirte sich schon beim gelinden Erwärmen im Vacuum in Methyltrisulfid und Schwefel. Das *Methyltrisulfid* [4]) ist ein schwach gelbes, unangenehm riechendes Oel, welches bei 170° unter geringer Zersetzung, im Vacuum unzersetzt bei 62° siedet und ein specifisches Gewicht von 1,2162 bei 0° (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur) besitzt. — Bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf p-Tolylsulfhydrat erhielt Klason *Tolyltetrasulfid* [5]), als einen aus Alkohol in geruchlosen Blättchen krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkte 75°.

M. Delacre [6]) stellte den *Dichloräthylalkohol*, $CHCl_2-CH_2OH$, dar, indem Er in eine Lösung von Zinkäthyl (1 Mol.) in Aether nach und nach eine ätherische Lösung von Dichloraldehyd, $CHCl_2-COH$, (2 Mol.) unter Abkühlung einfliefsen liefs. Es bildeten sich Aethylen und eine Zinkverbindung, welche nach dem Zersetzen mit Wasser sowie Ansäuern mit Salzsäure mittelst Aether ausgezogen wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Trocknen des Rückstandes im Vacuum über Schwefelsäure hinterblieb ein sehr dickes, gelbliches Oel, welches der fractionirten Destillation zuerst im Vacuum (20 mm Druck), dann

---

[1]) JB. f. 1878, 531. — [2]) JB. f. 1861, 594; f. 1876, 324. — [3]) Ber. 1887, 3413. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 61, 92 (Cahours). — [5]) Dieser JB. S. 1290 (Otto: Synthesen aromatischer Alkylpolysulfurete). — [6]) Belg. Acad. Bull. [3] 13, 235; Compt. rend. 104, 1184.

unter gewöhnlichem Luftdrucke unterworfen wurde. Aus dem zwischen 140 bis 150° übergegangenen Antheile liefs sich schliefslich der *Dichloräthylalkohol* als eine klare, farblose, dicke Flüssigkeit gewinnen, welche bei 146° (unter einem Drucke von 764,5 mm) unzersetzt siedet. Der Dichloräthylalkohol ist in Wasser wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether; er reducirt ammoniakalische Silbernitratlösung. Sein spec. Gewicht ist 1,145 bei 15°. — Aufserdem erhält man bei der Destillation des oben erwähnten Rohproductes *Dichloraldehydhydrat* (Siedepunkt 98°), welches beim Abkühlen krystallisirt, und einen über 150° siedenden, noch nicht genauer untersuchten krystallinischen Körper. — Bei der Einwirkung von überschüssiger, rauchender Salpetersäure auf Dichloräthylalkohol entsteht Dichloressigsäure, $CHCl_2-COOH$, vom Siedepunkte 191°. Mit Phosphorpentachlorid reagirt der Dichloräthylalkohol leicht unter Bildung des zwischen 114 und 115° siedenden *Trichloräthans*, $CHCl_2-CH_2Cl$. Phosphortribromid lieferte das entsprechende *Dichlormonobromäthan*, $CHCl_2-CH_2Br$, vom Siedepunkte 138°, welches schon früher von Henry [1]) auf anderen Wegen erhalten worden ist. — Aus Nitroschwefelsäure und Dichloräthylalkohol entsteht *Salpetersäure-Dichloräthyläther*, $CHCl_2-CH_2-NO_3$, eine farblose, durchdringend ätherisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 155 bis 156°. Besonders charakteristisch für den Dichloräthylalkohol ist seine Reaction mit überschüssigem Acetylchlorid, wobei *Essigsäure-Dichloräthyläther*, $CH_3-COO-CH_2-CHCl_2$, eine farblose, stark und angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 166 bis 168°, entsteht.

Derselbe [2]) liefs auf eine Lösung von 40 g Zinkäthyl in absolutem Aether eine ätherische Lösung von 51 g Chloral einwirken, wobei sich nach einiger Zeit eine geringe Menge eines krystallinischen Körpers von der Formel $CCl_3-CH_2O-Zn-C_2H_5$ absetzte. Nach weiterem Hinzufügen von 48 g wasserfreiem Chloral bildete sich ein reichlicher Niederschlag eines *dreifach chlorirten Zinkalkoholates*, $CCl_3-CH_2O-Zn-CH_2O-CCl_3$, aus

[1]) JB. f. 1883, 582. — [2]) Bull. soc. chim. [2] **48**, 784.

welchem sich durch Zersetzen mit Wasser der *Trichloräthylalkohol* gewinnen liefs. Phosphortrichlorid reagirt mit diesem Alkohol leicht unter Bildung des *Phosphorigsäure-Trichloräthyläthers*, einer hellen, bei 263° siedenden Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, welcher durch schwache Oxydationsmittel in den entsprechenden Phosphorsäureäther übergeht. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trichloräthylalkohol entstand in geringer Menge ein *Tetrachloräthan*, CCl_3-CH_2Cl, neben *Phosphorsäure-Trichloräthyläther*, $(CCl_3-CH_2)_3PO_4$. Letztere Verbindung ist krystallinisch, rein weifs, leicht löslich in Aether, wenig löslich in Ligroïn. Sie schmilzt unter Sublimation bei 73 bis 74°.

W. Spring und A. Legrenier[1]) oxydirten das *Chloräthyldisulfid*, $(C_2H_4Cl)_2S_2$ [2]), mittelst Salpetersäure und erhielten durch Neutralisiren des entstehenden Productes mit kohlensaurem Blei ein in langen Nadeln krystallisirendes Salz der Formel $(C_2H_4ClSO_3)_2Pb$. Dieses Salz wurde vier Stunden lang mit wässerigem Ammoniak auf 110° erhitzt und der Inhalt der Röhren mit Bleihydroxyd gekocht. Aus dem Filtrate schied sich ein Körper von den Eigenschaften des *Taurins*, $CH_2(NH_2)-CH_2-SO_3H$ (Schmelzpunkt 240 bis 250°), aus. Die bei der Oxydation des Chloräthyldisulfids erhaltene Säure mufs daher als *β-Monochloräthylsulfosäure*, $CH_2Cl-CH_2-SO_3H$, bezeichnet werden. Bei der Bildung des Chloräthyldisulfids findet eine Umlagerung der Atome im Molekül nicht statt.

U. Gayon[3]) veröffentlichte eine Methode zum Nachweise und zur quantitativen Bestimmung der *Aldehyde* in *Handelsalkoholen*, welche darauf beruht, dafs eine mit schwefliger Säure entfärbte *Fuchsin*lösung durch Aldehyde und *Ketone* rosaviolett gefärbt wird. Zur Herstellung des Reagenses fügt man zu 1000 ccm wässeriger Fuchsinlösung (1:1000) 20 ccm Natriumdisulfit von 30° Bé., kocht bis zur Entfärbung und setzt 10 ccm concentrirte Salzsäure hinzu. Der zu untersuchende Alkohol wird mit Wasser auf ungefähr 50°[4]) verdünnt und werden je 2 ccm

[1]) Bull. soc. chim [2] 48, 629. — [2]) JB. f. 1859, 482 (Guthrie: Aethylendichlorosulfid). — [3]) Compt. rend. 105, 1182. — [4]) Es ist aus der Mittheilung nicht zu ersehen, welche Art Grade gemeint sind. [*W. S.*]

dieses wässerigen Alkohols mit 1 ccm der entfärbten Fuchsinlösung gemischt. Bei Gegenwart von Aldehyden färbt sich die Flüssigkeit rosaviolett und es ist die Stärke der Färbung der vorhandenen Menge Aldehyd proportional. Die Methode ist so empfindlich, dafs 1 ccm Aldehyd durch dieselbe in 500 Litern Alkohol noch nachgewiesen werden kann. Zur quantitativen Bestimmung aldehydartiger Körper vergleicht man die erhaltene Färbung mit derjenigen, welche eine bekannte Menge Aethylaldehyd in alkoholischer Lösung hervorruft und bezieht das Resultat auf diesen Körper.

H. Fasbender[1]) untersuchte die Verbindungen des *Aethylenmercaptans* mit Aldehyden und stellte einige neue Polysulfide dar. Das *Aethylenmercaptan* (*Dithioglycol*)[2]) wurde nach einer Methode gewonnen, welche der bereits von V. Meyer[3]) angegebenen fast ganz gleicht. Das rohe Mercaptan wurde durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit Bleihydroxyd in das Mercaptid verwandelt, letzteres mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das Mercaptan mit Wasserdämpfen abdestillirt, abgehoben, getrocknet und rectificirt. Das *Aethylenmercaptan* bildet mit *Brenztraubensäure*, *Benzaldehyd* und *Propionaldehyd* unter Erwärmung Additionsproducte, welche durch Wasser leicht in ihre Einzelbestandtheile zerlegt werden. — *Benzylidenäthylendisulfid* entsteht, wenn man in eine Mischung von Benzaldehyd (1 Mol.) und Aethylenmercaptan (1 Mol.) Chlorwasserstoffgas einleitet. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. und schmilzt, aus Chloroform umkrystallisirt, bei 29°. Bei der Einwirkung von Brom in Chloroformlösung auf Benzylidenäthylendisulfid entsteht unter Entwickelung von Bromwasserstoff ein gelblichweifser, bromhaltiger Körper, welchem man durch Auskochen mit Chloroform das Brom vollständig entziehen kann. Man erhält derart das *Diäthylentetrasulfid*, $CH_2=[-S-S-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-]$, welches sich auch durch Einwirkung von in Chloroform gelöstem Brom auf Aethylenmercaptan

---

1) Ber. 1887, 460. — 2) JB. f. 1862, 424 (Werner). — 3) JB. f. 1886, 1203.

direct gewinnen läfst. Das Diäthylentetrasulfid zersetzt sich beim Erhitzen auf 152 bis 154° unter Verkohlung; es ist in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich. Von wässeriger und alkoholischer Kalilauge, sowie von Natriumamalgam wird es nicht angegriffen. Von dem *Aethenyltrisulfid* [1]) unterscheidet es sich durch seine vollsändige Unlöslichkeit. — Das Isomere des Diäthylentetrasulfids, das *Diäthylidentetrasulfid*, $CH_3-CH=S_4=CH-CH_3$, läfst sich durch gemäfsigte Oxydation einer mit Salzsäure stark angesäuerten, wässerigen Lösung von salzsaurem *Thialdin* [2]) mit Jod-Jodkaliumlösung herstellen. Zunächst scheidet sich ein weifses Harz aus, dessen Lösung in Chloroform mit schwefliger Säure geschüttelt wird, um das dem Harze beigemengte Jod zu entfernen. Aether scheidet dann aus der Chloroformlösung das Diäthylidentetrasulfid als einen amorphen flockigen Niederschlag ab.

W. Spring und A. Legrenier [3]) untersuchten die Einwirkung von Chlor im zerstreuten Tageslichte bei Gegenwart von Jod auf *Schwefelverbindungen* (Sulfhydrate, Sulfide und Disulfide) des Propyls, Isobutyls und Amyls. Das Reactionsproduct wurde zuerst mit einer Auflösung von schwefligsaurem Kalium, zur Entfernung des entstandenen Chlorschwefels und des überschüssigen Jods, behandelt, dann mit Wasser gewaschen, mit Aether ausgezogen und wurden durch fractionirte Destillation die entstandenen Verbindungen von einander getrennt. — Die Chlorirung der *Schwefelderivate* des *Propyls* lieferte eine zwischen 145 und 150° siedende *Verbindung* der Formel $C_2H_5-CCl_3$, neben einem festen, weifsen, krystallinischen *Pentachlorpropan*, $C_3H_3Cl_5$, welches gegen 170° siedet. Das *Trichlorpropan*, $C_2H_5-CCl_3$, welches mit der von Spring und Winssinger [4]) durch Einwirkung von Chlor auf Propyloxysulfid erhaltenen Verbindung identisch ist, geht beim Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser im geschlossenen Rohr in propionsaures Silber über. — Aus den *Schwefelverbindungen* des *Isobutyls* wurden durch Chlorirung drei Körper erhalten: ein bei 105° siedendes *Dichlorbutan* (*Isobutyliden-*

[1]) JB. f. 1886, 1178 (Bongartz). — [2]) JB. f. 1878, 838; f. 1879, 735; f. 1882, 500; f. 1886, 1626 (Marckwald). — [3]) Bull. soc. chim. [2] 48, 623. — [4]) JB. f. 1882, 992 f.

chlorid), $C_4H_8Cl_2$; ein flüssiges *Trichlorbutan* (*Isopropylchloroform*), $C_3H_7-CCl_3$; ein krystallinisches *Tetrachlorbutan*, $C_4H_6Cl_4$, welches aus Aether umkrystallisirt werden kann. Das Di- und das Trichlorbutan lieferten, mit Silberoxyd und Wasser erhitzt, buttersaures Silber; bei ersterem bildete sich aufserdem ein Silberspiegel. — Bei der Einwirkung von Chlor auf die *Schwefelverbindungen* des *Amyls* liefsen sich sechs Verbindungen gewinnen, nämlich: *Amylchlorid*, $C_5H_{11}Cl$; *Amylidenchlorid*, $C_4H_9-CHCl_2$ [1]), welches, mit Bleioxyd und Wasser auf 125° erhitzt, einen Aldehyd giebt; *Isobutylchloroform*, $(CH_3)_2=CH-CH_2-CCl_3$, welches beim Behandeln mit Silberoxyd und Wasser bei 110° in valeriansaures Silber übergeht; ein *Tetrachlorpentan*, $C_5H_8Cl_4$, und *Dichlorbutylchloroform*, $(CH_3)_2=CH-CCl_2-CCl_3$, welches zwischen 235 und 240° siedet und sich durch Silberoxyd und Wasser beim siebenstündigen Erhitzen auf 110° in buttersaures Silber überführen läfst, wobei als Zwischenproduct die unbeständige *Butyrylameisensäure*, bezw. deren Silbersalz entsteht. Das sechste Chlorderivat, ein *Hexachlorpentan*, $C_5H_6Cl_6$, konnte nur in geringer Menge erhalten werden. Aus vorstehenden Resultaten geht hervor, dafs die Einwirkung von Chlor auf Alkylschwefelverbindungen in allen Fällen unter Abspaltung von Chlorschwefel zur Bildung von *Halogenderivaten* der betreffenden Kohlenwasserstoffe führt.

A. Fauconnier und J. Sanson [2]) benutzten zur Darstellung von *Glycerindichlorhydrin* [3]) eine Methode, welche der im Wurtz'schen Laboratorium üblichen Darstellungsart des *Glycolmonochlorhydrins* (*Aethylenchlorhydrin*) [4]) nachgebildet ist und darin besteht, dafs man in trockenes Glycerin bei 180 bis 200° Chlorwasserstoff einleitet und das Destillat im Vacuum fractionirt. Von 80 bis 120° geht ein Gemisch der beiden Glycerindichlorhydrine über, von 120 bis 150° Glycerinmonochlorhydrin und ein krystallinischer Körper. Letzterer entsteht nur in geringer Menge (0,75 Proc. vom Gewichte des angewandten Glycerins), er

---

[1]) In der Originalabhandlung steht infolge eines Druckfehlers $C_4H_7-CHCl_2$. [*W. S.*] — [2]) Bull. soc. chim. [2] 48, 236. — [3]) JB. f. 1871, 403; f. 1884, 598; f. 1885, 156, 721. — [4]) JB. f. 1883, 591 f.; f. 1885, 1165 f.

krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkte 109 bis 110° und mufs seiner Zusammensetzung nach ein *Polymeres des Epichlorhydrins*, $(C_3H_5OCl)_n$, sein. Die Verbindung löst sich in der Kälte leicht in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, besonders in heifsem; dagegen nur langsam in kochendem Wasser.

C. Winssinger[1]) beschrieb einige Derivate des *Propans*. Zunächst bestätigte Er die Existenz eines *Propylalkohol-Hydrats*[2]) vom Siedep. 87,5°. *(Normal)-Propylsulfid*, durch Behandlung von Propylbromid mit Schwefelkalium dargestellt, siedet nicht, wie von Cahours[3]) angegeben, bei 130 bis 135°, sondern unter einem Drucke von 772 mm bei 141,5 bis 142,5°. — *(Normal)-Propylsulfonsäure* wird erhalten, indem man nach und nach Propylmercaptan in gut gekühlte, überschüssige Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,3 einfliefsen läfst. Es bildet sich zuerst unter stromweiser Entwickelung nitroser Dämpfe ein roth gefärbtes Oel, welches sich alsdann in der Säure auflöst. Nach Behandlung des Oxydationsproductes mit Barythydrat und Zersetzen des gebildeten Baryumsalzes mit Schwefelsäure wird die *Propylsulfonsäure* als eine syrupartige Masse gewonnen. — *(Normal)-Propylsulfoxyd* entsteht leicht durch Oxydation von Propylsulfid mittelst Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2. Der neue Körper bildet nach einer ziemlich umständlichen Reinigung centimeterlange, durchscheinende, farblose Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 14,5 bis 15° liegt. Das Propylsulfoxyd ist geruchlos und zersetzt sich beim Destilliren. Durch nascirenden Wasserstoff oder durch Eisenchlorür wird es zu Propylsulfid reducirt. Beim Eindampfen eines Gemisches der Lösungen von Propylsulfoxyd und salpetersaurem Calcium gewinnt man eine *Doppelverbindung* dieser Körper als eine strahlig-krystallinische Masse, welcher die Formel $2(C_3H_7)_2SO . Ca(NO_3)_2$ zukommt. Die concentrirte Lösung dieses Salzes zeigt in hohem Grade die Erscheinung der Uebersättigung. Das entsprechende Baryum- und Kaliumsalz war nicht darstellbar. Das *Dipropylsulfon* läfst sich aus dem Propylsulfoxyd durch Oxydation

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 13, 261. — [2]) JB. f. 1869, 358. — [3]) JB. f. 1873, 517.

mit heifser, concentrirter Kaliumpermanganatlösung darstellen. Nach der Zerstörung des überschüssigen Oxydationsmittels durch Eisenvitriol säuert man mit Schwefelsäure an, fällt mit Ammoniak, concentrirt das Filtrat durch Eindampfen und nimmt mit Alkohol auf. Die alkoholische Lösung läfst man im Exsiccator eindunsten und entzieht dem Rückstande das *Dipropylsulfon* mittelst wasserfreiem Aether. Das Sulfon krystallisirt in farblosen, durchscheinenden Blättchen, schmilzt bei 29 bis 30° und ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Bei der Darstellung des Propylchlorids durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Propylalkohol enthält der syrupöse Rückstand, welcher nach dem Entweichen der flüchtigen Producte hinterbleibt, *Monopropylphosphorsäure* und *Tripropylphosphorsäureäther*.

P. Klason[1]) beschrieb die Darstellung einiger schwefelhaltiger Derivate des Kohlensäure-Aethyläthers. Durch Einwirkung von Thiophosgen auf Aethylalkohol wird *Monochlorthiokohlensäure-Aethyläther*, C_2H_5OCSCl, als ein farbloses Oel von erstickendem und zu Thränen reizendem Geruche erhalten. Diese Verbindung siedet bei 136° und giebt mit Ammoniak *Xanthogenamid*. Mit Natriumalkoholat reagirt Thiophosgen lebhaft unter Bildung des *Körpers* $C_2H_5OCSONa$. — *Monochlorperthiokohlensäure-Aethyläther*, C_2H_5SCSCl, entsteht beim Mischen von Thiophosgen und Aethylsulfhydrat als eine gelbe, erstickend und lauchartig riechende Flüssigkeit, welche sich beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck zersetzt, im Vacuum unzersetzt bei etwa 100° siedet und bei 16° das spec. Gewicht 1,1408 besitzt. — *Perthiokohlensäure-Aethyläther*, $CS(SC_2H_5)_2$, läfst sich als ein in Wasser unlösliches gelbes Oel vom Siedepunkt 240° gewinnen, wenn man in einer ätherischen Lösung von Aethylsulfhydrat Natrium auflöst und dann die berechnete Menge Thiophosgen hinzufügt.

Nach R. Nasini und A. Scala[2]) existirt das von Löwig und Scholz durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein

[1]) Ber. 1887, 2384. — [2]) Accad. dei Lincei Rendic. [4] 3, 506; Gazz. chim ital. 17, 236.

Gemenge von Aethyljodid und Schwefelkohlenstoff dargestellte *angebliche Allyltrisulfid* [1]) nicht, was schon daraus hervorgeht, dafs zur Durchführung der Reaction Wasser nothwendig ist. Die von Löwig und Scholz für Allyltrisulfid gehaltene Verbindung ist nichts Anderes als *Sulfocarbonsäure-Aethyläther*, $CS(SC_2H_5)_2$, welcher sich durch Einwirkung von Aethyljodid auf das aus Aetznatron und Schwefelkohlenstoff entstandene sulfocarbonsaure Natrium bildet. Der *Sulfocarbonsäure-Aethyläther* [2]) ist ein gelbes Oel, schwerer wie Wasser, in demselben unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, von knoblauchartigem Geruche und einem süfslichen, an Anis erinnernden Geschmacke. Ganz ähnliche Eigenschaften werden auch für das angebliche Allyltrisulfid angegeben. Erhitzt man Sulfocarbonsäure-Aethyläther langsam bei nicht zu hoher Temperatur, so zersetzt er sich hauptsächlich in Schwefelkohlenstoff und Aethylsulfid, beim raschen Erhitzen wird er gegen 180° dunkel und beginnt dann unter Zersetzung zu destilliren. Die Hauptmenge der Verbindung geht bei 240° über.

W. Salonina (V. Solanina) [3]) machte weitere [4]) Angaben über die Einwirkung wässeriger Mineralsäuren auf *Allylalkohol*. Derselbe (1 Vol.) wurde mit 10 procentiger Salzsäure (2 Vol.) in zugeschmolzenen Röhren etwa 20 Stunden auf 100° erwärmt. Es bildeten sich zwei Schichten; die obere, ölförmige, wurde abgehoben, aus der unteren durch nochmaliges Erwärmen eine zweite Oelschicht abgeschieden, welche mit der ersten vereinigt wurde. Die untere, wässerige Schicht wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und abdestillirt. Im Destillate liefsen sich *Allylchlorid* und *Propionaldehyd* nachweisen; der Rückstand enthielt *Propylenglycol*. — Die vereinigten Oelschichten wurden im Kohlensäurestrome mit Wasserdampf destillirt, das übergegangene Oel mit Marmor versetzt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und fractionirt. Es liefsen sich derart gewinnen: Allylchlorid (Siedepunkt

---

1) JB. f. 1860, 397. — 2) J. pr. Chem. 32, 254 (Schweizer, 1844); JB. f. 1850, 463 (Debus). — 3) Chem. Centr. 1887, 1248 (Ausz.); Ber. (Ausz.) 1887, 699. — 4) JB. f. 1886, 1174.

45 bis 46⁰); Allyläther (Siedepunkt 94 bis 95⁰) und ein von 135 bis 138⁰ übergehendes, hellgelbes, unangenehm riechendes Oel, $C_6H_{10}O$, welches begierig Sauerstoff aus der Luft aufnahm. Dieses Oel hat die Eigenschaften eines Aldehyds [1]), es bildet mit saurem schwefligsaurem Natrium eine weifse, krystallinische Verbindung, mit Brom ein schweres, öliges Bromid und mufs als *α-Methyl-β-äthylacroleïn*, $C_2H_5-CH=C(CH_3)-COH$, aufgefafst werden. Es ist mit der von Lieben und Zeisel [2]) erhaltenen Verbindung gleichen Namens identisch und bildet mit Hydroxylamin eine krystallinische *Verbindung*, $C_6H_{11}NO$. Letztere krystallisirt aus Petroleumäther in gut ausgebildeten, durchsichtigen Täfelchen, welche bei 48 bis 49⁰ schmelzen und bei 193 bis 194⁰ ohne Zersetzung sieden. Wird das *α-Methyl-β-äthylacroleïn* durch Einleiten von Sauerstoff oxydirt, das Reactionsproduct mit Wasser und etwas Aether geschüttelt sowie mit Wasserdämpfen destillirt, hiernach das Destillat mit Calciumcarbonat am aufsteigenden Kühler erwärmt, der unverändert gebliebene Theil des Aldehyds abdestillirt, der Destillationsrückstand filtrirt, eingeengt und das ausfallende Salz aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt: so erhält man das *α-methyl-β-äthylacrylsaure Calcium*, $(C_6H_9O_2)_2Ca.4H_2O$, in Krystallen, welche sich leichter in heifsem wie in kaltem Wasser auflösen und Brom entfärben. Verdünnte (10- und 20procentige) Schwefelsäure wirkt ähnlich wie Salzsäure auf Allylalkohol ein.

Nach J. Fink [3]) entsteht bei der trockenen Bromirung von *Allylalkohol* nur *Dibromhydrin*, $C_3H_6OBr_2$ [4]); erfolgt dagegen die Einwirkung des Broms auf Allylalkohol bei Gegenwart von Wasser, so bilden sich aufser Dibromhydrin auch *Monobromhydrin* und Bromwasserstoffsäure, letztere in einer etwa 45 Proc. des angewandten Broms entsprechenden Menge.

W. Wislicenus [5]) stellte einige *Aldehydsäureester* dar.

---

[1]) Vgl. JB. f. 1886, 1174. — [2]) JB. f. 1883, 958. — [3]) Monatsh. Chem. 8, 561. — [4]) Ueber das Verhalten von Allylalkohol gegen Brom siehe JB. f. 1864, 490; f. 1870, 462; über die Bromirung ungesättigter Alkohole bei Gegenwart von Wasser vgl. JB. f. 1881, 596; f. 1886, 1631 (Tiglinalkohol). — [5]) Ber. 1887, 2930.

Wird ein Gemenge von gleichen Theilen Essigsäureester und Ameisensäureester nach und nach in die doppelte Menge Aether, unter welchem sich metallisches Natrium befindet, eingetragen, so setzt sich eine gelbe Masse verschiedener Natriumverbindungen ab, welche durch verdünnte Schwefelsäure zu einem hellen Oel zersetzt wird. Dieser Körper, welcher in seinen Eigenschaften dem *Formylessigsäure-Aethyläther*, $COH-CH_2-COOC_2H_5$, entspricht, ist nicht rein, sondern enthält noch gröfsere Mengen des von Piutti[1]) dargestellten *Trimesinsäureäthers* (Schmelzpunkt 133°). — Fügt man zu trockenem Natriumäthylat, welches in der dreifachen Menge Aether vertheilt ist, ein Gemisch gleicher Moleküle Phenylessigsäureester und Ameisensäureester und giefst die Lösung nach längerem Stehen in kaltes Wasser, so läfst sich mittelst Aether der angesäuerten, wässerigen Flüssigkeit ein ölförmiger Körper entziehen. Nach dem Abdunsten des Aethers erhält man aus dem Rückstande zwei isomere *Phenylformylessigsäure-Aethyläther*, $COH-CH(C_6H_5)-COOC_2H_5$, von denen der eine ölförmig, der andere krystallinisch ist. Der ölförmige Ester siedet bei 144 bis 145° (unter 16 mm Druck) und giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine sehr intensive, blauviolette Färbung. Mit Phenylhydrazin erwärmt, liefert er *1-4-Diphenyl-5-pyrazolon*, $C_{15}H_{12}N_2O$[2]), kleine, blätterige Krystalle vom Schmelzpunkt 195 bis 196°, welche in Alkalien löslich, in Aether schwer löslich sind. Das krystallinische Isomere des Phenylformylessigsäureesters, welches in rein weifsen Krystallen erhalten wird, giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction, reagirt aber mit Phenylhydrazin unter Bildung des gleichen Pyrazolderivates (Schmelzpunkt 195 bis 196°), wie die oben erwähnte ölförmige Verbindung. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die krystallinische Modification langsam, rasch beim Erhitzen auf 69 bis 71°, in die ölige über. — *Methylformylessigsäure-Aethyläther*, $COH-CH(CH_3)-COOC_2H_5$, entsteht in gleicher Weise aus Ameisen-

---

[1]) Dieser JB.: aromatische Säuren. — [2]) Vgl. diesen JB.: Knorr: synthetische Versuche mit dem Acetessigester, Ann. Chem. 238, 137 bis 219.

säureester und Propionsäureester als ein farbloses Oel von angenehmem, schwachem Geruche, welches unzersetzt bei 160 bis 162° siedet und mit Eisenchlorid eine intensiv röthlichviolette Färbung, mit Phenylhydrazin ein Pyrazolderivat giebt. — Die vorstehend beschriebenen Ester sind Abkömmlinge des Halbaldehyds der Malonsäure.

J. Wislicenus[1]) berichtete in einer Reihe eingehender, zusammen mit Seinen Schülern ausgeführter Abhandlungen über neue Reactionen des *Dichloräthers*[2]). — Derselbe und H. Reinhardt untersuchten das Product der Einwirkung von *Dichloräther* auf *Phenol*. Wird Phenol mit Dichloräther gemischt, so bildet sich unter heftiger Reaction ein harziges Endproduct, während Salzsäure und Aethylchlorid entweichen. Je nachdem Phenol oder Dichloräther im Ueberschufs angewendet wurde, ist das Product in Alkalilauge theilweise löslich oder völlig unlöslich. Die in Alkalien unlöslichen Antheile erwiesen sich immer als chlorhaltig und waren in Aether, Alkohol, Aceton, Benzol, Phenol unlöslich; es liefsen sich deshalb auch keine bestimmten chemischen Verbindungen aus ihnen abscheiden. Die in Alkalien löslichen Producte bilden nach dem Lösen in Alkali, Fällen mit Salzsäure und Destilliren mit Wasserdampf einen röthlichen, amorphen Körper. Derselbe ist unlöslich in Wasser, Ammoniak, Sodalösung, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Ligroïn, löslich dagegen in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton, Anilin und Phenol. Wird die essigsaure Lösung des Körpers mit Zink gekocht und das Reactionsproduct in Wasser filtrirt, so erhält man farblose Flocken, die sich im feuchten Zustande an der Luft durch Oxydation röthen, trocken aber ein geruch- und geschmackloses, zartes Pulver vorstellen, welches beim Erhitzen weich wird. Durch die Analyse sowohl, als auch durch die Ueberführung des Körpers in ein *Triacetat* wurde bewiesen, dafs derselbe ein *Aethenyltriphenol* (*Trioxytriphenyläthan*), also eine wahre *Isoleucorosolsäure*, $OH-C_6H_4-CH_2-CH(C_6H_4OH)_2$, ist. Durch

1) Ann. Chem. 243, 151. — 2) JB. f. 1866, 485; f. 1871, 386 f.; f. 1872, 303; f. 1873, 463; f. 1882, 426; f. 1884, 927.

Oxydation des Aethenyltriphenols in essigsaurer Lösung mittelst Eisenchlorid entsteht ein dunkelcarminrother, amorpher Farbstoff, die *Isorosolsäure*, $OH-C_6H_4-CH_2-C=[-C_6H_4OH,-O-C_6H_4]$, welche von englischer Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure gelöst wird. Beim Mischen der eisessigsauren Lösungen von Isorosolsäure und Chromsäure wird, je nach den Versuchsbedingungen, die Bildung mehrerer Chromverbindungen von zur Zeit noch unbekannter Zusammensetzung bewirkt. — Nach J. Wislicenus und G. Zwanziger entsteht, wenn man auf fein gepulvertes *α-Naphtol* (3 Mol.) *Dichloräther* (1 Mol.) einwirken läfst, unter lebhafter Reaction ein braunrothes, in Alkalien vollkommen lösliches Harz, welches im Wesentlichen *Trioxytrinaphtyläthan*, $C_{32}H_{24}O_3$, vorstellt. Zur Reinigung wird das Harz in verdünnter Natronlauge gelöst, filtrirt und mit Essigsäure gefällt. Nach wiederholtem Auskochen mit Wasser, Auflösen in Natronlauge und Fällen mit Säure erhält man daraus einen Niederschlag, welcher sich in Essigsäure mit tiefbraunrother Farbe löst. Durch Kochen dieser Lösung mit Zinkstaub und Filtriren des entfärbten Productes in ausgekochtes Wasser gewinnt man das *Trioxytrinaphtyläthan*, $OH-C_{10}H_6-CH_2-CH(C_{10}H_6-OH)_2$, als ein amorphes, weifses, nicht unverändert schmelzbares Pulver. Diese Verbindung, welche in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig und verdünnten Alkalilaugen löslich, in Wasser und kohlensauren Alkalien dagegen unlöslich ist, geht nach vierstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das *Triacetat*, $C_{32}H_{21}(C_2H_3O)_3O_3$, über. Durch alkoholische Kalilösung wird das letztere vollkommen verseift, während wässerige, concentrirte Kalilauge dasselbe nur schwer angreift. Das Trioxytrinaphtyläthan oxydirt sich in feuchtem Zustande an der Luft zu einem bräunlichrothen *Farbstoff*, $C_{32}H_{22}O_3 = OH-C_{10}H_6-CH_2-C=[-C_{10}H_6OH,-O-C_{10}H_6]$. Zur Reindarstellung desselben kocht man die essigsaure Lösung des Trioxytrinaphtyläthans mit etwas mehr als 1 Mol. Eisenchlorid 10 Stunden lang am Rückflufskühler, fällt durch Wasser braunrothe Flocken aus, wiederholt diese Fällung mehrere Male und nimmt mit absolutem Alkohol auf, welcher beim Verdunsten den Farbstoff als einen dunkelbraunrothen, glänzenden Körper hinter-

läfst. — Nach Denselben reagirt *β-Naphtol* ebenfalls energisch mit *Dichloräther*. Dem entstandenen Producte läfst sich mittelst siedendem, absolutem Alkohol ein stark chlorhaltiger, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirender *Körper*, $C_{22}H_{15}ClO$, vom Schmelzpunkt 174° entziehen. Der Procefs verläuft gemäfs der Gleichung $C_2H_3Cl_2-O-C_2H_5 + 2C_{10}H_8O = HCl + C_2H_5OH + H_2O + C_{22}H_{15}ClO$. — Das Chloratom dieser Verbindung ist aufserordentlich fest gebunden. — J. Wislicenus und M. Siegfried untersuchten die Umsetzungsproducte zwischen *Dichloräther* und den *Dioxybenzolen*. Setzt man zu einer Lösung von 33 g *Resorcin* in 900 g Benzol 14 g Dichloräther, so scheidet sich ein hellröthliches, amorphes Pulver ab. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig und Alkalien, schwer löslich in kohlensauren Alkalien, unlöslich in Aether, Ligroïn, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Diese Verbindung ist *Hexaoxytriphenyläthan* oder *Aethenyltriresorcin*, $(OH)_2C_6H_3-CH_2-CH=[C_6H_3(OH)_2]_2$, welches nach der Gleichung $C_2H_3Cl_2-O-C_2H_5 + 3C_6H_4(OH)_2 = HCl + C_2H_5Cl + H_2O + C_2H_3[C_6H_3(OH)_2]_3$ entstanden ist. Durch Kochen des Aethenyltriresorcins mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhält man ein Gemenge von *Di-* und *Triacetat*, während sich durch Erhitzen mit der 10- bis 12 fachen Menge Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 170° die Bildung des *Aethenyltriresorcin-Hexaacetats*, $C_2H_3\equiv[C_6H_3(OC_2H_3O)_2]_3$, durchführen läfst. Letzterer Körper ist amorph, unlöslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig und Benzol. Aethenyltriresorcin giebt beim Erwärmen seiner eisessigsauren Lösung auf 85° ein *Monoacetat*, $C_{20}H_{17}(C_2H_3O)O_6$, welches in Eisessig vollkommen unlöslich ist, und bei 10 stündigem Erhitzen mit der 10 fachen Menge Essigsäureanhydrid auf 200° in ein *Hexaacetat*, $C_{20}H_{12}(C_2H_3O)_6O_6$, übergeht. Dieses Hexaacetat ist in Eisessig vollkommen unlöslich und mit dem erstgenannten (direct aus Aethenyltriresorcin erhaltenen) isomer. Auch das Aethenyltriresorcin verwandelt sich durch Kochen mit Eisenchlorid in einen *Farbstoff* der Formel $C_{20}H_{16}O_6 = (OH)_2C_6H_3-CH_2-C=[-C_6H_3(OH)_2, -O-C_6H_3(OH)]$, welcher mittelst Essig-

säureanhydrid das *Pentaacetat*, $C_{30}H_{26}O_{11}$, einen braunen Körper, liefert. Die Bromirung des Aethenyltriresorcins erfolgt leicht in eisessigsaurer Lösung. Nach Beendigung der Reaction lassen sich durch Wasser rothbraune, amorphe Flocken ausfällen, welche sich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Eisessig, Alkalilaugen und kohlensauren Alkalien leicht lösen, dagegen in Kohlenwasserstoffen unlöslich sind. Das entstandene Product, welches ein *Bromderivat* des oben erwähnten *Farbstoffes*, $C_{20}H_{16}O_6$, ist, hat die Formel $(OH)_2C_6HBr_2-CH_2-C=[-C_6HBr_2(OH)_2, -O-C_6HBr_2(OH)]$ und geht bei 20stündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 170° in das *Pentaacetat des sechsfach gebromten Farbstoffes*, $C_{20}H_5Br_6(C_2H_3O)_5O_6$, über. — Ebenso wie Resorcin verhält sich *Brenzkatechin* gegen *Dichloräther*. Wird eine mit 4,5 g Dichloräther versetzte Lösung von 11 g Brenzkatechin in 60 g siedendem Benzol bis zur Verdunstung des Lösungsmittels erhitzt, hierauf mit Eisessig und Zinkstaub gekocht und filtrirt, so gewinnt man das *Aethenyltribrenzkatechin*, $C_2H_3\equiv[C_6H_3(OH)_2]_3$, als eine hellgraue, amorphe Verbindung. Dieselbe färbt sich im feuchten Zustande und in alkalischer Lösung an der Luft rasch dunkel, ist in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht, in Wasser wenig löslich, löst sich nicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroïn und geht beim Acetyliren in das *Aethenyltribrenzkatechin-Hexacetat*, $C_2H_3\equiv[C_6H_3(O-C_2H_3O)_2]_3$, über. Letzterer Körper bildet fast weifse, luftbeständige Flocken. Durch Oxydation mittelst Eisenchlorid (1 Mol.) entsteht aus Aethenyltribrenzkatechin unter Austritt von 2 Atomen Wasserstoff ein dunkelbrauner Farbstoff, welcher fünf Hydroxylgruppen enthält und sich in ein *Pentacetat*, $(C_2H_3O-O)_2C_6H_3-CH_2-C=[-C_6H_3(OC_2H_3O)_2, -O-C_6H_3(O-C_2H_3O)]$, überführen läfst. Durch Bromirung des Aethenyltribrenzkatechins gewinnt man den *sechsfach gebromten Farbstoff* $C_{20}H_{10}Br_6O_6$. Derselbe verbindet sich mit Essigsäureanhydrid zu einem *Pentacetat*, $(C_2H_3O-O)_2C_6HBr_2-CH_2-C=[-C_6HBr_2(OC_2H_3O)_2, -O-C_6HBr_2(O-C_2H_3O)]$, ein braunes, amorphes Pulver. — Eine Lösung von 33 g *Hydrochinon* in 20 g Essigsäureäthyläther giebt beim gelinden Erwärmen mit 14 g Dichloräther eine syrupdicke Masse, aus welcher man durch

Kochen mit Zinkstaub in eisessigsaurer Lösung das *Aethenyltrihydrochinon*, $C_2H_3{\equiv}[C_6H_3(OH)_2]_3$, als einen amorphen Körper in hellgrauen Flocken gewinnen kann. Durch Acetyliren bildet sich aus demselben das *Aethenyltrihydrochinon-Hexacetat*, $C_2H_3{\equiv}[C_6H_3(OC_2H_3O)_2]_3$, weifse, luftbeständige Flocken. Aus Aethenyltrihydrochinon und Eisenchlorid entsteht ein brauner *Farbstoff* von der Formel $(OH)_2C_6H_3{-}CH_2{-}C{=}[{-}C_6H_3(OH)_2, {-}O{-}C_6H_3(OH)]$. Die Bromirung des Aethenyltrihydrochinons erfolgt leicht unter Bildung des *neunfach gebromten Farbstoffes*, $(OH)_2C_6Br_3{-}CH_2{-}C{=}[{-}C_6Br_3(OH)_2, {-}O{-}C_6Br_3(OH)]$. — Erwärmt man Aethenyltriresorcin auf 100°, so erfolgt die Abspaltung einer Methylengruppe unter langsamer Gewichtsverminderung.

A. Colson[1]) beschrieb einige Derivate des *Erythrits*[2]). Durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Erythrit bildet sich ein bei 112° schmelzendes *Tetrabromhydrin*, $C_4H_6Br_4$, welches mit dem von Henninger dargestellten *Erythrentetrabromid*[3]) identisch ist. Mit Brom im geschlossenen Rohre auf 175 bis 180° erhitzt, liefert dieses Tetrabromid zwei isomere *Erythrenhexabromide*, $C_4H_4Br_6$, von denen das eine in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 169° krystallisirt, welche in Chloroform leicht, weniger gut in Alkohol und Aether löslich sind, während das andere flüssig ist und eine gröfsere Löslichkeit in Aether zeigt. Das flüssige Erythrenhexabromid liefs sich durch sechsstündiges Erhitzen mit verdünnter Kalilauge im geschlossenen Rohre in *erythritsaures Kalium*, $C_4H_7KO_5$, überführen, einen optisch inactiven Körper von schwach saurer Reaction, welcher sich wenig in Wasser, leichter in Alkalien löst. Dem flüssigen Erythrenhexabromid kommt die Structurformel $CBr_3{-}CHBr{-}CHBr{-}CH_2Br$ zu. In den bei der Compression von Leuchtgas verdichteten Kohlenwasserstoffen sind *Isobutylen*, *Diäthyliden* und *Vinyläthyl* enthalten[4]), die Anwesenheit dieser un-

---

[1]) Compt. rend. 104, 113; Bull. soc. chim. [2] 48, 52. — [2]) JB. f. 1867, 735; f. 1871, 417; f. 1873, 333; f. 1874, 306; f. 1878, 1018; f. 1879, 667, 1012; f. 1880, 611; f. 1881, 514; f. 1883, 857 f.; f. 1885, 194. — [3]) JB. f. 1886, 1175 (Crotonylentetrabromid, Schmelzpunkt 115 bis 116°). — [4]) Vgl. JB. f. 1873, 334 (Caventou).

gesättigten Kohlenwasserstoffe in dem betreffenden Rückstande wurde durch Ueberführung derselben in Bromverbindungen nachgewiesen.

Nach einer Untersuchung von L. Borucki[1]) sind in dem *Gährungsamylalkohol* drei isomere Modificationen enthalten: 1) der Pasteur'sche optisch inactive Amylalkohol (*Isopropylcarbinol*) (Löslichkeit des amylschwefelsauren Baryums = 9); 2) der Pasteur'sche optisch active Amylalkohol (*Methyläthylcarbincarbinol*) (Löslichkeit des amylschwefelsauren Baryums = 20); 3) ein Amylalkohol, dessen amylschwefelsaures Baryum die Löslichkeit 46 besitzt. — Der Gährungsamylalkohol bewahrt seine optische Activität unter dem Einflusse der verschiedensten Reagentien, verliert dagegen bedeutend an Activität beim Destilliren mit festem Kali- oder Natronhydrat. Die Destillationsrückstände enthielten *Valeriansäure*. Die Einwirkung von Kalihydrat geht nicht parallel der procentischen Zusammensetzung des Gährungsamylalkohols aus den drei Isomeren vor sich, sondern es findet eine Auswahl statt, wobei der optisch active Amylalkohol vorzugsweise unter Bildung von Methyläthylessigsäure angegriffen wird. — Die aus dem optisch linksdrehenden Amylalkohol durch Einwirkung von Kalihydrat erhaltene Valeriansäure ist nicht rechtsdrehend, sondern optisch inactiv. Die alkohol- und aldehydhaltigen Körper scheinen ihr Drehungsvermögen nur bei ihrer Zerstörung zu verlieren, während die säureartigen bereits unter dem Einflusse der Hitze oder von Reagentien inactiv werden.

S. Przybytek[2]) theilte zur Kenntnifs des *Erythrendioxydes*[3]) Folgendes mit. Aequivalente Mengen von Dioxyd und Brom lieferten im geschlossenen Rohre bei gleichzeitiger Abkühlung durch kaltes Wasser unter Entfärbung und Volumverminderung der Reactionsmasse einen glasartigen, durchsichtigen Körper, welcher beim gelinden Erwärmen in eine citronengelbe, krystallinische *Verbindung* von der Formel $C_4H_6O_2Br_2$ überging. Während das reine Erythrendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur

[1]) Chem. Centr. 1887, 508 (Ausz.). — [2]) Ber. 1887, 3234. — [3]) JB. f. 1884, 936.

jahrelang unverändert bleibt, läfst sich dasselbe beim Erwärmen in eine *polymere* Verbindung überführen, welche einen amorphen, farblosen, geruchlosen, geschmacklosen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Körper darstellt. Das von Henninger[1]) durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Erythritdichlorhydrin erhaltene zweite Anhydrid des Erythrits vom Schmelzpunkte 175°, ein Polymeres des Erythrendioxyds[2]), konnte von Przybytek nicht gewonnen werden. Mit saurem, schwefligsaurem Natrium in gesättigter, wässeriger Lösung im geringen Ueberschusse behandelt, geht das Erythrendioxyd in *dioxydisulfobutolsaures Natrium*, $C_4H_6(OH)_2(NaSO_3)_2 . H_2O$, über, welches sehr beständig ist und sich aus heifsem Wasser in flachen, glänzenden Prismen abscheidet. Aus der gesättigten, wässerigen Lösung dieses Salzes erhält man mittelst Oxalsäure die freie *Dioxydisulfobutolsäure*, $C_4H_6(OH)_2(HSO_3)_2$, als eine aus zerfliefslichen Nadeln bestehende Krystallmasse, deren wässerige Lösung sich beim Erwärmen auf 50° unter Gasentwickelung zersetzt. Obwohl in seinen Eigenschaften den Aldehyden ähnlich, giebt das Erythrendioxyd die für Aldehyde charakteristische Rothfärbung mit fuchsinschwefliger Säure nicht. — Die von D. P. Konowalow bestimmte *Wärme*capacität des *Erythrendioxyds* betrug bei 96,85° 0,4537, die latente Verdampfungswärme Mr : 8,69.

D. Konowalow[3]) untersuchte die Bildung und Zersetzung der Ester, und zwar zunächst die Zersetzung des *tertiären Amylacetats* im flüssigen Zustande. Er kam dabei zu folgenden Resulten: Die Zersetzung des tertiären Amylacetats beim Erhitzen[4]) geht nicht von selbst vor sich, sondern wird durch eine eigenthümliche Wirkung der bei der Zersetzung entstehenden Essigsäure hervorgerufen. Bei constanten Mengen *Essigsäure* wächst die Geschwindigkeit der Zersetzung stark mit der Temperatur. Die Menge des in der Zeiteinheit zersetzten Esters wächst progressiv mit der Menge der zugesetzten Essigsäure. Im Gaszustande äufsert sich diese Wirkung der Essigsäure nicht merklich. Auch

---

[1]) JB. f. 1886, 1176 f. — [2]) JB. f. 1884, 936. — [3]) Zeitschr. phys. Chem. 1, 63. — [4]) JB. f. 1882, 797 f. (Menschutkin).

Propionsäure und *Buttersäure* zersetzen das tertiäre Amylacetat ziemlich energisch, wenn auch nicht in dem Maſse, wie die Essigsäure. Die Geschwindigkeit der Zersetzung sinkt bei derselben Menge der drei Säuren mit dem wachsenden Molekulargewichte, und zwar schneller als die Molekulargewichte wachsen. Durch *Chlorwasserstoffgas* wird das tertiäre Amylacetat zunächst in Amylen und Essigsäure gespalten; erst später verbinden sich Amylen und Chlorwasserstoff.

F. Canzoneri und V. Oliveri[1]) gaben eine Darstellungsart von *β-Monobromfurfuran*, O=[–CH=CBr–CH=CH–], an. Als Ausgangsmaterial diente die zuerst von Hill und Sanger durch directe Einwirkung von Brom auf Brenzschleimsäure dargestellte *β-δ-Dibrombrenzschleimsäure* vom Schmelzpunkte 167 bis 168° [2]), welche durch Behandlung mit Ammoniak (spec. Gewicht 0,95 bei 12,5°), Wasser und Zinkstaub auf dem kochenden Wasserbade in die *β-Monobrombrenzschleimsäure* (Schmelzpunkt 128 bis 129°) [3]) übergeführt wurde. Die rohe β-Monobrombrenzschleimsäure wird von kleinen Mengen beigemengter Dibromsäure zweckmäſsig dadurch befreit, daſs man das Säuregemisch in die Aethyläther verwandelt und letztere durch fractionirte Destillation trennt. Der *β-Monobrombrenzschleimsäure-Aethyläther* siedet bei 235°, der *β-δ-Dibrombrenzschleimsäure-Aethyläther* bei 271 bis 272°. — Etwa 20 g β-Monobrombrenzschleimsäure wurden mit der vierfachen Menge Kalk versetzt und die Mischung aus einem Blei-Zinnbade destillirt. Das übergehende, ölförmige *β-Monobromfurfuran*, C_4H_3BrO, wird mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, gewaschen, getrocknet und destillirt. Es siedet bei 103° und ist eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit von angenehmem, ätherischem Geruche, welche schwerer wie Wasser und in demselben unlöslich ist.

Unter dem Titel „*Zur Kenntniſs der Thiophengruppe*" veröffentlichte N. Zelinsky[4]) eine Abhandlung über Abkömmlinge des *Metathioxens*, eines neuen Isomeren des bereits bekannten Thioxens (α-α-Dimethylthiophen)[5]). Zur Gewinnung des *Meta-*

[1]) Gazz. chim. ital. 17, 42. — [2]) JB. f. 1884, 1148. — [3]) Daselbst, S. 1148 f. — [4]) Ber. 1887, 2017. — [5]) JB. f. 1884, 924; f. 1885, 1197 f., 1199, 1202; vgl. auch Demuth, JB. f. 1886, 1183.

thioxens wurde zunächst *Methylacetsuccinsäureester* mit Salzsäure verseift, die so erhaltene *α-Methyllävulinsäure*, $CH_3-CO-CH_2-CH=[-CH_3, -COOH]$ [1]), mit Phosphortrisulfid gemischt und destillirt. Das Destillat, ein gelb gefärbtes Oel, siedete der Hauptmenge nach bei 136 bis 142°. Der bis 160° übergehende Antheil wurde mit festem Kali gekocht, das nunmehr farblose Oel mit Chlorcalcium getrocknet und durch öfteres Fractioniren über Natrium vollends gereinigt. Man erhält so das *Metathioxen*, $S=[-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=CH-]$, als ein farbloses, wasserhelles, stark lichtbrechendes, petroleumartig riechendes Oel, welches bei 137 bis 138° (corr.) siedet, das spec. Gewicht 0,9956 bei 20° und die Dampfdichte 4,02 (berechnet 3,9) hat [2]). Die Verbindung giebt ähnliche Farbenreactionen, wie das Thiophen. Bei Anstellung der Laubenheimer'schen Reaction [3]) in essigsaurer Lösung entsteht eine dunkelviolette Färbung. — *Metadimethylacetothiënon*, $C_4HS\equiv[=(CH_3)_2, -COCH_3]$, läfst sich durch Einwirkung von Acetylchlorid und Chloraluminium auf Metathioxen leicht darstellen; es ist eine wasserhelle, acetophenonartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 226 bis 228°. — Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung auf dieses Acetylthioxen entsteht *Metadimethylthiënylacetoxim*, $C_4HS\equiv[=(CH_3)_2, -C(NOH)(CH_3)]$, dicke, weifse Nadeln, welche gegen 70° unter Erweichen schmelzen. — Das in bekannter Weise aus Acetylthioxen gewonnene *Metadimethylacetothiënonphenylhydrazid*, $C_4HS\equiv[=(CH_3)_2, -C(N_2HC_6H_5, CH_3)]$, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in hellgelb gefärbten, bei 70° schmelzenden Nädelchen, welche indessen wenig beständig sind und sich in kurzer Zeit vollständig zersetzen. — Bei der Oxydation des Metathioxens in der Kälte mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung entsteht ein Gemenge von *Methylthiophencarbonsäure* und einer *Thiophendicarbonsäure*, welches durch Behandeln mit Wasserdampf, mit welchem die Methylthiophencarbonsäure flüchtig ist, in seine Einzelbestandtheile zerlegt wurde. Die

---

[1]) JB. f. 1881, 744 (β-Acetoïsobuttersäure). — [2]) Vgl. JB. f. 1886, 1183: Demuth, Synthese eines isomeren Thioxens. — [3]) JB. f. 1875, 502.

Methylthiophencarbonsäure, $C_4H_2S{=}[-CH_3, -COOH]$, krystallisirt aus heifsem Wasser in dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 118 bis 119°, ist sublimirbar, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether. Ihr *Calciumsalz* — hübsche Krystallblättchen — enthält $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Die mit Wasserdampf nicht flüchtige neue *Metathiophendicarbonsäure*, $S{=}[-C(COOH){=}CH{-}C(COOH){=}CH-]$, welche indessen bei der Oxydation des Metathioxens nur in sehr geringer Menge entsteht, kann durch Krystallisation aus heifsem Wasser gereinigt werden. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, bei 280° zersetzt sie sich unter theilweiser Sublimation [1]. Das *metathiophendicarbonsaure Silber*, $C_4H_2S(COOAg)_2$, ist ein weifser, käsiger Niederschlag. In der Lösung des metathiophendicarbonsauren Ammoniums entstehen durch Metallsalzlösungen verschieden gefärbte Niederschläge. — *Metathiophendicarbonsäure-Methyläther* krystallisirt in kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 120 bis 121°; der Schmelzpunkt von *Metathiophendicarbonsäure-Aethyläther* liegt bei 35 bis 36° [2]. — Die Constitution der oben erwähnten *Methylthiophenmonocarbonsäure* wird wahrscheinlich durch die Formel $S{=}[C(CH_3){=}CH{-}C(COOH){=}CH-]$ ausgedrückt, da durch Einwirkung von Harnstoffchlorid und Aluminiumchlorid auf β-Thiotolen [3]) nach der Gleichung $S{=}[-CH{=}CH{-}C(CH_3){=}CH-] + Cl{-}CO{-}NH_2 = S{=}[-CH{=}CH{-}C(CH_3){=}C(CONH_2)-] + HCl$, ein Amid erhalten wird, welches aus heifsem Wasser in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 119° krystallisirt und, mit concentrirtem, alkoholischem Kali verseift, in eine Thiotolenmonocarbonsäure, $C_4H_2S(CH_3, COOH)$, übergeht, welche in dünnen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 143°, die schon bei Wasserbadtemperatur sublimiren, krystallisirt. Diese Säure ist mit der von Levi [4] aus dem Volhard'schen Thiotolen [5] erhaltenen Thiotolenmonocarbonsäure vom Schmelzpunkt 144° wahrscheinlich identisch, von der aus Metathioxen gewonnenen Methylthio-

---

[1] Die bekannte (Para-) Thiophendicarbonsäure (JB. f. 1885, 1188, 1199 f., 1378; f. 1886, 1362) schmilzt noch nicht bei 350°. — [2] Der bekannte (Para-) Thiophendicarbonsäure-Methyläther schmilzt bei 151°, der entsprechende Aethyläther bei 50° (JB. f. 1885, 1188 f., 1199 f.). — [3] JB. f. 1885, 1185; f. 1886, 1189 f. — [4] JB. f. 1886, 1360 (γ-Thiotolensäure). — [5] JB. f. 1885, 1182.

phencarbonsäure aber verschieden. Für die letztere Säure ergiebt sich also die oben angegebene Constitutionsformel.

H. Ruffi[1]) stellte Abkömmlinge des *normalen Propylthiophens*[2]) und *Glyoxylsäuren der Thiophenreihe* dar. — Bei der Oxydation des Propylthiophens liefs sich keine Verbindung von den Eigenschaften einer Ketonsäure gewinnen, sondern es entstand immer nur *α-Thiophensäure* vom Schmelzpunkt 126°[3]). — *Monobrompropylthiophen*, $C_4H_2BrSC_3H_7$, bildet sich durch Einwirkung von Brom (1 Mol.) in wässeriger Lösung auf Propylthiophen (1 Mol.). Es ist ein farbloses, aromatisch riechendes Oel vom Siedepunkt 189°. — *Dibrompropylthiophen*, $C_4HBr_2SC_3H_7$, läfst sich, entsprechend der Monobromverbindung, aus Propylthiophen (1 Mol.) und Brom (etwas mehr wie 2 Mol.) als ein hellgelbes, bei 248° siedendes Oel gewinnen. — Läfst man auf Dibrompropylthiophen Brom direct einwirken, so entsteht unter heftiger Reaction *Tetrabromthiophen* vom Schmelzpunkt 113°[4]). *Dinitropropylthiophen*, $C_4H(NO_2)_2SC_3H_7$, ein nicht erstarrendes Oel, bildet sich beim Durchleiten von Propylthiophendämpfen durch rauchende Salpetersäure[5]). Mittelst einer Spur Kali wird der Nitrokörper schön blau gefärbt, ein Ueberschufs desselben zerstört die Färbung. *Monojodpropylthiophen*, $C_4H_2JSC_3H_7$, ist ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, angenehm riechendes Oel. — *Propylthiophensäure*, $C_4H_2S{=}[-CH_2-CH_2-CH_3, -COOH]$, wurde nach der Wurtz'schen Synthese[6]) durch Erhitzen einer Mischung von Monojodpropylthiophen (20 g), Chlorkohlensäureäther (10 g) und einprocentigem Natriumamalgam (500 g) gewonnen. Destillirt man das vom Quecksilber getrennte Reactionsproduct mit Wasserdampf, so geht die Hauptmenge der neuen Säure als ölförmiger Ester in das Destillat über. Der Ester wird mit alkoholischem Kali verseift, zurückgebildetes Propylthiophen durch Zusatz von Wasser abgeschieden und die *Propylthiophensäure* der alkalischen Lösung durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether entzogen.

---

[1]) Ber. 1887, 1740. — [2]) JB. f. 1884, 922. — [3]) JB. f. 1884, 1053, 1135; f. 1885, 1185 f., 1196, 1376; f. 1886, 1182. — [4]) JB. f. 1883, 1771; f. 1886, 1181. — [5]) Vgl. JB. f. 1884, 919 (V. Meyer und Stadler, Nitrothiophene). — [6]) JB. f. 1869, 551 f.

Die Säure krystallisirt aus warmem Wasser in feinen Nädelchen, aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 57°[1]). Durch Einwirkung von Acetylchlorid und Chloraluminium auf Propylthiophen entsteht *Acetopropylthiënon*, $C_4H_2S=[-C_3H_7, -COCH_3]$, ein gelbes Oel vom Siedepunkt 255° und fruchtartigem Geruche. Das *Acetopropylthiënonphenylhydrazid*, $C_4H_2S=[-C_3H_7, -C(N_2HC_6H_5)CH_3]$, kann aus Aether umkrystallisirt werden und schmilzt bei 60°; das *Hydroxylaminderivat* (*Acetoxim*) des *Acetopropylthiënons*, $C_4H_2S=[-C_3H_7, -C(NOH, CH_3)]$, krystallisirt aus Aether in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 55°. Durch verdünnte, alkalische Kaliumpermanganatlösung wird das Acetopropylthiënon bereits in der Kälte zu *Propylthiënylglyoxylsäure*, $C_4H_2S=[-C_3H_7, -COCOOH]$, ein allmählich erstarrendes Oel, oxydirt. Das Ammoniumsalz dieser Säure ist krystallinisch und in Wasser schwer löslich. — *Glyoxylsäuren* der Thiophenreihe konnten durch Acetylirung von α- und β-Thiotolen (Methylthiophen), sowie von 1,4-Thioxen und Oxydation der so entstehenden Ketone erhalten werden. Das *1,4-Thioxen* (*Dimethylthiophen*)[2]) wurde durch Einwirkung von Methyljodid und Natrium auf die ätherische Lösung von 1,4-Jodthiotolen[3]) nach der Fittig'schen Synthese[4]) dargestellt. Die Reaction trat erst nach vierwöchentlichem Stehen der Mischung ein. Das aus Lävulinsäure gewonnene α-Thiotolen (Methylthiophen)[5]) wurde acetylirt und das Reactionsproduct mit verdünnter alkalischer Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Es entsteht derart *α-α-Methylthiënylglyoxylsäure*, $C_4H_2S=[-CH_3, -COCOOH]$, welche, zuerst ölförmig, allmählich fest wird und dann bei 80° schmilzt. Näher untersucht wurden das *Silbersalz*, das *Calciumsalz* und das *Baryumsalz* der Säure. Die beiden letzteren krystallisiren aus heifsem Wasser in warzenförmigen Anhäufungen glänzender Nädelchen. Das α-α-methylthiënylglyoxylsaure Ammonium ist schwer löslich. — *β-Thiotolen* (Methylthiophen[6]) wurde aus Brenzweinsäure dargestellt, durch

[1]) Die normale 1,2-Propylbenzoësäure schmilzt bei 58°. — [2]) JB. f. 1885, 1186, 1198 f., 1202. — [3]) JB. f. 1884, 923; f. 1885, 161, 581. — [4]) JB. f. 1864, 519. — [5]) JB. f. 1886, 1190. — [6]) JB. f. 1885, 1182 f.

Acetylirung in das entsprechende Keton verwandelt und letzteres durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in verdünnter alkalischer Lösung in die *α-β-Methylthiënylglyoxylsäure*, $C_4H_2S{=}[-CH_3, -COCOOH]$, übergeführt. Die Säure erstarrt, im Gegensatze zu ihrem Isomeren, sofort beim Abscheiden aus der alkalischen Lösung, krystallisirt aus heifsem Wasser in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 142° und bildet kein schwer lösliches Ammoniumsalz. Durch Einwirkung von Hydroxylamin und alkoholischem Kalihydrat wird sie in eine gut krystallisirende *Nitrososäure*, $C_4H_2S{=}[-CH_3, -C(NOH, COOH)]$, vom Schmelzpunkt 104° verwandelt. Das *Phenylhydrazid der α-β-Methylthiënylglyoxylsäure*, $C_4H_2S{=}[-CH_3, -C(N_2HC_6H_5, COOH)]$, ist ein zeisiggelber Niederschlag vom Schmelzpunkt 141°. Dafs die so erhaltene Säure in der That eine Glyoxylsäure ist, geht daraus hervor, dafs sie sich gegen Brom indifferent verhält, sowie beim Erwärmen mit Chlorzink und Dimethylanilin *Thiophengrün* [1]) liefert. Aus dem durch Acetylirung von 1,4-Thioxen gewonnenen Keton (Siedepunkt 224°) entstand bei der Oxydation die *α-α-Dimethylthiënylglyoxylsäure*, $C_4HS{\equiv}[{=}(CH_3)_2, -COCOOH]$, ein sehr langsam erstarrendes Oel, aus welchem sich beim Erhitzen mit Chlorzink und Dimethylanilin ebenfalls *Thiophengrün* bildete. Analysirt wurde das Silbersalz der Säure. Es entstehen also aus den acetylirten Thiophenen bei der Oxydation stets zuerst Glyoxylsäuren, erst später Thiophencarbonsäuren.

L. E. Levi [2]) untersuchte das *Thiophengrün* [3]) genauer. — Zur Gewinnung des *Tetramethyldiamidodiphenylthiënylmethans* (*des Leuko-Malachitgrüns der Thiophenreihe*), $CH{\equiv}[-C_6H_4N(CH_3)_2, -C_6H_4N(CH_3)_2, -C_4H_3S]$, erhitzt man 1 Thl. *Thiophenaldehyd* [4] mit 2 Thln. Dimethylanilin, etwas Alkohol und 3 bis 4 Thln. Chlorzink etwa sechs Stunden lang auf dem Wasserbade. Um zu verhindern, dafs die Masse dickflüssig wird, wird etwas Wasser zugesetzt. Darauf mufs das Reactionsproduct mit Natronlauge versetzt, mit Wasserdampf behandelt und mit Aether ausgezogen werden.

---

[1]) JB. f. 1885, 1634; dieser JB. diese Seite. — [2]) Ber. 1887, 513. — [3]) JB. f. 1885, 1634. — [4]) Daselbst; JB. f. 1886, 1632.

Letzterer hinterläfst eine dicke, braune, bald zu einem Krystallbrei erstarrende Masse, welche durch langsame Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird und sich aus demselben in derben, bei 92 bis 93° schmelzenden Nadeln ausscheidet. Die alkoholische Lösung der Base färbt sich an der Luft schnell grün. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Toluol und vereinigt sich wie das Leuko-Malachitgrün mit 2 Mol. Salzsäure zu einem *Salze*, $C_{21}H_{24}N_2S . 2HCl$. — Der *Pikrinsäureverbindung* der neuen Leukobase, gelblichgrüne, gegen 208° schmelzende Nädelchen, kommt die Formel $C_{21}H_{24}N_2S . 2C_6H_2(NO_2)_3OH$ zu, ihre *Jodmethylverbindung*, $C_{21}H_{24}N_2S . 2CH_3J$, krystallisirt aus Wasser und Alkohol in weifsen Blättchen vom Schmelzpunkt 210 bis 212°. — Die *Farbbase des Thiophengrüns*, das *Tetramethyldiamidodiphenylthiënylcarbinol*, $C(OH)\equiv[=(C_6H_4N(CH_3)_2)_2, -C_4H_3S]$[1], läfst sich durch Oxydation der verdünnten, schwefelsauren Lösung des *Tetramethyldiamidodiphenylthiënylmethans* mit Braunstein in der Kälte gewinnen. Die tiefgrün gefärbte Masse wird mit heifsem Wasser ausgezogen, das Filtrat mit Salmiak versetzt, mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag und die Lösung mit Aether ausgezogen und letzterer verdunstet. Es hinterbleibt dann die *Farbbasis des Thiophengrüns*, $C_{21}H_{24}N_2SO$, als dunkelbraunes Oel, welches in den üblichen Lösungsmitteln, aufser Wasser, löslich ist, sich mit überschüssiger Säure dunkelroth färbt und nicht destillirbar ist. Das *Zinkdoppelsalz* des *Thiophengrüns*, $3(C_{21}H_{22}N_2S) . ZnCl_2 . 2H_2O$, scheidet sich aus verdünntem Alkohol in schönen, kupferglänzenden Blättchen aus und löst sich in Wasser mit tief blaugrüner Farbe. Seide wird durch den Farbstoff im reinen Seifenbade, Wolle direct unter Zusatz von essigsaurem Natrium gefärbt. Die Farbe ist etwas gelber, wie die des Bittermandelölgrüns. — Das *pikrinsaure Salz* des *Thiophengrüns*, $C_{21}H_{22}N_2S . 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Chloroform in kupferglänzenden Blättchen, welche sich beim Erhitzen leicht zersetzen. Das *schwefelsaure Salz*, $C_{21}H_{22}N_2S . H_2SO_4$, und das *oxalsaure Salz*, $2C_{21}H_{22}N_2S . 3C_2O_4H_2$

---

[1]) JB. f. 1885, 1635.

$.2H_2O$, wurden ebenfalls dargestellt. Ersteres bildet schöne, in Wasser sehr leicht lösliche Blättchen, letzteres scheidet sich aus verdünntem Alkohol in metallglänzenden Blättchen aus. Dieses wird zur Reinigung der Farbbase gebraucht.

H. Klinger und A. Maafsen [1]) veröffentlichten eine ausführliche Abhandlung über die Werthigkeit des *Schwefels* und die *Function seiner Valenzen* in den *Sulfinverbindungen*. Nach Denselben bildet sich das *Diäthylmethylsulfinjodid*, $(C_2H_5)_2(CH_3)SJ$, sowohl, wenn Diäthylsulfid und Methyljodid, als auch, wenn Methyläthylsulfid und Aethyljodid im molekularen Verhältnifs und trockenen Zustande zusammengebracht werden. Nach dem Trocknen über Phosphorsäureanhydrid im Vacuum stellt das Sulfinjodid eine rein weifse Krystallmasse vor, welche in Alkohol und Wasser leicht löslich ist und wenige Grade über 100° unter Zersetzung schmilzt. — *Diäthylmethylsulfinjodid - Cadmiumjodid* wurde gewonnen: 1) als $2[(C_2H_5)_2(CH_3)SJ].CdJ_2$ beim Zusammenbringen der Jodide in mäfsig concentrirter Lösung, besonders aber bei Anwendung des Sulfinjodids im Ueberschusse, in Form eines weifsen, krystallinischen, zwischen 159 und 160° schmelzenden Niederschlages; 2) als $(C_2H_5)_2(CH_3)SJ.CdJ_2$ durch Eintragen des Sulfinjodids in eine sehr concentrirte Jodcadmiumlösung. Letztere Verbindung bildet lange, weifse, sehr zerbrechliche Nadeln, welche bei 74 bis 75° schmelzen und sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in das erstgenannte Salz umsetzen. Das *Diäthylmethylsulfinchlorid*, welches sich aus dem Sulfinjodid mittelst Chlorsilber darstellen liefs, lieferte ebenfalls eine Reihe wohlcharakterisirter Doppelsalze. *Diäthylmethylsulfinchlorid-Quecksilberchlorid*, $(C_2H_5)_2(CH_3)SCl.2HgCl_2$, fällt auf Zusatz von verdünnter Quecksilberchloridlösung zu einer Lösung des Sulfinchlorids in feinen, weifsen Nadeln als voluminöser Niederschlag aus. Nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser schmilzt es bei 98 bis 99°. Ein anders zusammengesetztes *Diäthylmethylsulfinchlorid - Quecksilberchlorid*, $(C_2H_5)_2(CH_3)SCl.6HgCl_2$, bildet sich aus dem Sul-

---

[1]) Ann. Chem. 243, 193; Sonderabdruck aus den Sitzungsberichten der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde in Bonn.

finchlorid mit *überschüssigem* Quecksilberchlorid. Das Salz krystallisirt aus Quecksilberchloridlösungen in kleinen, gedrungenen Formen und schmilzt bei 203 bis 204°. — *Diäthylmethylsulfinchlorid-Platinchlorid*, $2(C_2H_5)_2(CH_3)SCl . PtCl_4$, scheidet sich aus verdünnten Lösungen von Sulfinchlorid und Platinchlorid in gut ausgebildeten, orangerothen Krystallen ab. Dieselben sind in heifsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem wenig löslich und schmelzen nicht constant bei 210°. Die von G. Laird vorgenommene krystallographische Untersuchung des Chloroplatinats ergab folgendes Resultat. Krystallsystem monosymmetrisch: $a:b:c = 1{,}1236:1:0{,}77940$; $\beta = 50^{\circ}35'$; beobachtete Flächen: $c = (001)\ 0P$; $p = (110)\ \infty P$; $o = (\bar{1}11)\ P$; die optischen Axen stehen senkrecht zur Symmetrieebene. — *Diäthylmethylsulfinchlorid-Goldchlorid*, $(C_2H_5)_2(CH_3)SCl . AuCl_3$, ist ein gelber, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag vom Schmelzpunkt 190 bis 191°, welcher sich aus heifsem Wasser in Form sehr langer, feiner, gelber Nadeln erhalten läfst. — Auch bei der Bildung des homologen *Dimethyläthylsulfinjodids*, $(CH_3)_2(C_2H_5)SJ$, ist es gleichgültig, ob man Methyläthylsulfid und Methyljodid, oder Methylsulfid und Aethyljodid auf einander einwirken läfst. In beiden Fällen entsteht die gleiche, in Nadeln vom Schmelzpunkt 108 bis 110° krystallisirende Verbindung. Die Doppelsalze sind denen des Diäthylsulfinjodids sehr ähnlich; die *Cadmiumsalze* $2(CH_3)_2(C_2H_5)SJ . CdJ_2$ (Schmelzpunkt 179 bis 180°) und $(CH_3)_2(C_2H_5)SJ . CdJ_2$ (Schmelzpunkt 98 bis 99°) sind weifse, voluminöse Niederschläge. — Von den *Quecksilbersalzen* $(CH_3)_2(C_2H_5)SCl . 2HgCl_2$ und $(CH_3)_2(C_2H_5)SCl . 6HgCl_2$ bildet ersteres feine, weifse, gekrümmte Nädelchen, welche getrocknet bei 118 bis 119° ohne Zersetzung schmelzen; letzteres ist ein schweres, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 199 bis 200°. — *Dimethyläthylsulfinchlorid-Platinchlorid*, $2(CH_3)_2(C_2H_5)SCl . PtCl_4$, erhält man in orangerothen, wohl ausgebildeten Krystallen des regulären Systems, welche zwischen 208 und 215° schmelzen. — *Dimethyläthylsulfinchlorid-Goldchlorid*, $(CH_3)_2(C_2H_5)SCl . AuCl_3$, ein hellgelber, mikrokrystallinischer Niederschlag, erscheint aus heifsem Wasser in feinen, sehr langen, gelben Nadeln. — Durch vor-

stehende Resultate wird somit die Arbeit von Krüger[1]) widerlegt und der Beweis für die *Vierwerthigkeit des Schwefels* und die gleichartige Function seiner Affinitäten in den Sulfinverbindungen erbracht.

Die Abhandlung von G. Bertoni[2]) über Darstellung von *Salpetrigsäure-Estern* durch doppelte Umsetzung ist auch in einer anderen, früher noch nicht erwähnten Zeitschrift[3]) veröffentlicht worden.

A. Meifsler[4]) wies nach, dafs in den zwischen 60 und 115° siedenden Rückständen von der Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf Isobutylbromid *Aethylisobutyläther* in geringer Menge enthalten ist. Alkoholische Lösungen von Natriumäthylat wirkten auf *Isobutylbromid* viel rascher ein, wie auf *Isobutylchlorid.*

E. E. Wagner[5]) liefs durch Einwirkung von Allyljodid und Zink auf Aldehyde nachstehende ungesättigte Alkohole darstellen: aus Acetaldehyd das *Methylallylcarbinol* (Siedepunkt 115°), aus Oenanthol das *Hexylallylcarbinol* (Siedepunkt 211 bis 212°), aus Valeral das *Isobutylallylcarbinol* (Siedepunkt 165°). Die Untersuchung der Oxydation dieser Alkohole ist noch nicht abgeschlossen.

A. Gorbow und A. Kefsler[6]) untersuchten die Einwirkung von Jodoform, Methylenjodid und Jod auf Natriumisobutylat[7]). Aufser *β-Dimethylacrylsäure* (siehe unten) bilden sich bei dieser sehr complicirten Reaction noch andere gesättigte Säuren und neutrale, hochsiedende jodfreie Producte. Die Bildung von Methylenjodid, welches der Untersuchung der anderen Körper hinderlich war, wurde durch geeignet gewählte Umsetzungsbedingungen fast ganz vermieden. — Zu einer erwärmten Lösung von *Natriumisobutylat* (durch Auflösen von 20 g Natrium in 200 g Isobutylalkohol dargestellt) wurden allmählich 100 g *Jodoform* gegeben und nach Ablauf der ersten sehr stürmischen Reaction noch einige Minuten lang gekocht. Das hierbei erhaltene Destil-

---

1) JB. f. 1876, 323. — 2) JB. f. 1886, 1208. — 3) Gazz. chim. ital. 16, 512. — 4) Chem. Centr. 1887, 479 (Ausz.). — 5) Daselbst, S. 531 (Ausz.). — 6) Ber. (Ausz.) 1887, 776. — 7) Vgl. JB. f. 1860, 389.

lat fractionirten Sie theils unter gewöhnlichem, theils unter vermindertem Drucke und erhielten dabei folgende Körper: *Isobutylen*, *Methylisobutyläther* (Siedepunkt 59° unter 741 mm Druck), Isobutylalkohol, *Diisobutylmethylenäther*, $CH_2(OC_4H_9)_2$, vom Siedepunkt 162 bis 164°, sowie eine unter 36 mm Druck zwischen 122 und 125° siedende, farblose, stark lichtbrechende *Flüssigkeit* von der empirischen Formel $C_{12}H_{26}O_3$, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether aber löslich war. Durch Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure wurden aus der Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$ Isobutyljodid und eine harzige Masse, durch Erwärmen derselben mit Eisessig Isobutylessigsäure-Aethyläther (Siedepunkt 116 bis 118°) und *α-Oxyisobutyraldehyd*, $(CH_3)_2C(OH)COH$, erhalten. Letzterer wird durch Silberoxyd zu krystallinischer α-Oxyisobuttersäure, $C_4H_8O_3$ (Schmelzpunkt 78 bis 79°), oxydirt. Er ist eine farblose, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, welche beim Stehen allmählich Syrupsconsistenz annimmt und zuletzt unter Bildung eines *polymeren Oxyisobutyraldehyds* krystallisirt. Dieser polymere Oxyaldehyd schmilzt bei 67° und siedet unter Atmosphärendruck bei 130 bis 136°, wobei er wieder in den flüssigen monomeren Oxyaldehyd übergeht. Mit Wasser verbindet sich der Oxyisobutyraldehyd zu einem krystallinischen *Hydrate*, prismatischen, in Aether unlöslichen Krystallen. Die Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$ kann als *Isobutylalkoholat des Isobutyl-α-oxyisobutyraldehyds*, $(CH_3)_2C(OC_4H_9)-CH(OH,OC_4H_9)$, aufgefafst werden. Beim wiederholten Destilliren zerfällt dieselbe nach der Gleichung $C_{12}H_{26}O_3 = C_4H_{10}O + C_8H_{16}O_2$ in Isobutylalkohol und die *Verbindung* $C_8H_{16}O_2$, eine farblose, in Wasser unlösliche, dicke Flüssigkeit. — Die bei Einwirkung von Jodoform auf Natriumisobutylat erhaltenen, nicht flüchtigen, im Kolben hinterbliebenen Antheile des Reactionsproductes wurden mit Wasser behandelt, die wässerigen Auszüge zur Entfernung des Isobutylalkohols eingedampft, mit überschüssiger Weinsäure versetzt und abdestillirt. Von dem Destillate wurde eine oben schwimmende dünne Oelschicht entfernt, dann mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, eingedampft und die Natriumsalze durch Schwefelsäure zersetzt. Durch Fractioniren der vom schwefelsauren Natrium ab-

filtrirten Flüssigkeit liefsen sich erhalten: *Ameisensäure*, *Isobuttersäure* und aus dem über 180° siedenden Rückstande *β-Dimethylacrylsäure*, $(CH_3)_2=C=CH-COOH$, welche sich aus heifsem Wasser in langen, glänzenden, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 69,5 bis 70° ausschied. Die Säure sublimirt leicht und destillirt unter gewöhnlichem Luftdrucke bei 194 bis 195°, wird jedoch bei Steigerung dieser Temperatur um etwa 10° theilweise in Kohlensäure und Isobutylen zersetzt. Das *Bromid* dieser *β-Dimethylacrylsäure* krystallisirt in monoklinen Tafeln, schmilzt, aus Ligroïn umkrystallisirt, bei 107 bis 108° und erstarrt bei 97°. Aus dem oben erwähnten, über 180° siedenden Destillationsrückstande liefsen sich bei der Destillation im Vacuum (unter 40 mm Druck) aufser der von 95 bis 115° übergehenden β-Dimethylacrylsäure noch zwei weitere Körper aus den zwischen 135 und 150° siedenden Antheilen erhalten. Hierzu wurden letztere mit verdünnter Sodalösung behandelt, eine aufschwimmende neutrale Oelschicht wurde abgehoben, der Rest des neutralen Oeles der alkalischen Lösung durch Ausschütteln mit Aether vollends entzogen und dieselbe dann mit Schwefelsäure zersetzt. Aus der nunmehr abgeschiedenen *sauren* Oelschicht liefs sich die *Isobutyl-α-oxyisobuttersäure*, $(CH_3)_2C(OC_4H_9)COOH$, vom Siedepunkt 141 bis 144° abscheiden. Durch Jodwasserstoff wird die Säure in Isobutyljodid und Buttersäure übergeführt. — Die oben erwähnte *neutrale* Oelschicht, sowie das aus der ätherischen Schicht gewonnene neutrale Oel wurde getrocknet und unter 36 mm Druck destillirt. Es liefs sich so ein *Octolacton*, $C_8H_{14}O_2$, gewinnen, welches wahrscheinlich mit dem Octolacton von Emmert und Friedrich[1]) und von Young[2]) isomer ist. Dasselbe ist eine farblose, unter 36 mm Druck zwischen 132 und 134° siedende Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruche und neutraler Reaction, welche in Wasser schwer löslich ist, von Barytwasser aber beim Erwärmen leicht aufgenommen wird. Nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und Eindampfen des

---

[1]) JB. f. 1882, 761 (γ-Diäthylbutyrolacton). — [2]) JB. f. 1882, 883 (α-Aethyl-β-methylvalerolacton).

Filtrats im Exsiccator erhält man das amorphe, glasige Baryumsalz einer *Oxysäure*, $C_8H_{16}O_3$. — Die Reactionsproducte der Einwirkung des Jodoforms auf das Natriumisobutylat lassen sich in zwei Abtheilungen theilen, zu deren einer diejenigen Körper gehören, welche unter Mitwirkung des Jodoforms entstanden sind, nämlich Ameisensäure, Dimethylacrylsäure, Methylisobutyläther und Diisobutylmethylenäther, während zu der anderen Abtheilung diejenigen Verbindungen gerechnet werden müssen, an deren Bildung die Kohlenstoffgruppe des Jodoforms keinen Antheil hat: Isobuttersäure, Isobutyloxyisobuttersäure, das Octolacton und die Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$. — Methylisobutyläther und Diisobutylmethylenäther, sowie Isobuttersäure und Octolacton lassen sich auch durch Einwirkung von Methylenjodid auf eine Lösung von Natriumisobutylat in Isobutylalkohol gewinnen. Ferner entsteht die Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$ als Hauptproduct bei der Einwirkung von freiem Jod auf Natriumisobutylat neben Isobuttersäure und Octolacton.

J. Kondakow[1]) machte Mittheilung über einen *tertiären Aethylamyläther*, welcher als Nebenproduct bei der Darstellung des Trimethyläthylens aus dem tertiären Amyljodid[2]) entsteht und sich aus der nach der Destillation des letzteren zurückbleibenden alkoholischen Alkalilösung beim Verdünnen mit Wasser als leichte Aetherschicht abscheidet. Dieselbe wurde abgehoben, gewaschen und über Natrium destillirt. Der *tertiäre Aethylamyläther*[3]) ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 102° und dem spec. Gewicht 0,7785 bei 0°. Beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht aus demselben Aethyljodid und *tertiärer Amylalkohol*. Der tertiäre Aethylamyläther ist identisch mit dem Amylenäthylat von Réboul[4]), welches nicht, wie Beilstein[5]) angiebt, als Aether des *Methylisopropylcarbinols* aufzufassen ist, da sich beim Erwärmen von tertiärem Amyljodid mit reinem (alkoholfreiem) Natriumäthylat neben Trimethyläthylen ein Aether erhalten liefs, welcher sowohl

[1]) Ber. (Ausz.) 1887, 549; Chem. Centr. 1887, 1250 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1885, 667. — [3]) JB. f. 1867, 582. — [4]) Daselbst. — [5]) Handb. der org. Chem. 2. Aufl., S. 298.

mit dem Réboul'schen Aether, wie auch mit dem tertiären Aethylamyläther identisch war. Bei Anwendung von alkoholhaltigem Natriumäthylat entsteht nur wenig des tertiären Aethers, vielmehr aufser Trimethyläthylen noch Aethyljodid. Der tertiäre Aethylamyläther läfst sich auch durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf das Jodid des Methylisopropylcarbinols darstellen.

R. Demuth und V. Meyer[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *Sulfurane*, insbesondere über das *Aethylsulfuran*, $C_6H_{12}S_2$[2]). Die Synthese dieser Verbindung gelang auf folgende Weise. Um den *Körper* $C_2H_4=[-SC_2H_5, -OH]$ zu gewinnen, wurden 52 g Aethylenchlorhydrin unter guter Kühlung in ein Gemisch von 40 g Aethylmercaptan und einer wässerigen concentrirten Lösung von 36 g Aetzkali eingetragen. Aus dem Reactionsproducte liefs sich durch Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Aether ein bei 184° (corr.) siedendes, farbloses Oel von obiger Zusammensetzung erhalten. Bei der Einwirkung von 40 g Dreifach-Chlorphosphor auf 50 g $C_2H_4=[-SC_2H_5, -OH]$ bildet sich die bei 157° (corr.) siedende *Verbindung* $C_2H_4=[-SC_2H_5, -Cl]$. Von diesem Chlorid wurden 30 g mit einer alkoholischen Kaliumsulfhydratlösung (30 g Kali in 120 g Alkohol gelöst und mit Schwefelwasserstoff gesättigt) auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich kein Chlorkalium mehr abschied. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Aether ausgezogen. Durch Abdunsten des Aethers liefs sich die *Verbindung* $C_2H_4=[-SC_2H_5, -SH]$ als ein farbloses, nach Mercaptan riechendes Oel vom Siedepunkt 188° (corr.) gewinnen. Eine Lösung von 18 g dieses Mercaptans in concentrirter, wässeriger Kalilauge (9 g Kali enthaltend) reagirte mit 12 g Aethylenchlorhydrin leicht unter Ausscheidung eines öligen, bei 278° siedenden *Körpers* von der Zusammensetzung $C_2H_4=[-SC_2H_5, -SC_2H_4OH]$. Diese Hydroxylverbindung

---

[1]) Ann. Chem. 240, 305; Ber. 1887, 1830. — [2]) Als *Sulfurane* werden die Verbindungen der Reihe $C_nH_{2n}S_2$ bezeichnet, deren erstes Glied, das *Methylsulfuran*, $C_5H_{10}S_2$, beim Kochen des *Diäthylendisulfid-Methyljodids* mit Natronlauge entsteht; vgl. JB. f. 1886, 1200 (Mansfeld), 1203 f. (V. Meyer).

setzt sich mit der halben Gewichtsmenge Phosphortrichlorid zu einem öligen, süfslich riechenden *Chlorid*, $C_2H_4=[-SC_2H_5, -SC_2H_4Cl]$, um, welches in Eiswasser zu grofsen, spiefsigen Krystallen erstarrt. Dasselbe kann nicht im reinen Zustande erhalten werden, sondern zersetzt sich bei der Destillation in *Diäthylendisulfid*, $C_2H_4=S_2=C_2H_4$ (Siedepunkt 205°, Schmelzpunkt 110°)[1] und Aethylchlorid. Alkoholische Kalilösung (3,6 g Kali enthaltend) entzieht diesem Chlorid (6 g) Salzsäure, unter Bildung eines mit Wasserdämpfen flüchtigen und zwischen 210 und 215° siedenden Oeles, welches mit dem *Aethylsulfuran* vollständig identisch ist. Ferner ist dieser Körper identisch mit dem *Aethylvinyläther des Aethylenmercaptans*, $C_2H_4=[-SC_2H_5, -SC_2H_3]$, welche Identität durch eine Vergleichung der Siedepunkte, durch die gleichen specifischen Gewichte, durch die Vergleichung der Quecksilberchloriddoppelverbindungen und der pikrinsauren Salze des synthetisch dargestellten sowie des aus dem Diäthylendisulfid-Aethyljodid[2]) gewonnenen Aethylsulfurans bewiesen wurde. Aus diesen Thatsachen mufs gefolgert werden, dafs, ebenso wie das *Aethylsulfuran Aethylenmercaptan-Aethylvinyläther* ist, auch im Allgemeinen die *Sulfurane* gemischte *Alkylvinyläther des Aethylenmercaptans* sind.

E. Braun[3]) unterwarf *Aethylsulfuran*, $C_2H_4=[-SC_2H_5, -SC_2H_3]$[4]), der Einwirkung von überschüssigem Aethyljodid im geschlossenen Rohre bei 100°. Der wässerige Auszug des Reactionsproductes lieferte nach dem Einengen über Schwefelsäure gut ausgebildete Krystalle eines Körpers, welcher nach dem Ergebnisse der Analyse sowohl *Triäthylsulfinjodür*, $S(C_2H_5)_3J$, als auch *Diäthylvinylsulfinjodür*, $S(C_2H_5)_2(C_2H_3)J$, sein konnte. Aus den in Wasser unlöslichen Bestandtheilen liefs sich durch fractionirte Destillation *Diäthylendisulfid* abscheiden. Ferner wurde der *Aethylenmercaptan-Diäthyläther*[5]) mit Aethyljodid behandelt und hierbei ebenfalls *Triäthylsulfinjodür* erhalten. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung $C_2H_4(SC_2H_5)_2 + C_2H_5J = C_2H_4S$

---

[1]) JB. f. 1862, 430; f. 1886, 1197 f. — [2]) JB. f. 1886, 1203. — [3]) Ber. 1887, 2967. — [4]) JB. f. 1886, 1203; dieser JB., vorige Abhandlung. — [5]) JB. f. 1886, 1204 (Thioglycol-Diäthyläther).

$+ S(C_2H_5)_3J$. Der hypothetische Körper C_2H_4S geht sogleich in das beständige Diäthylendisulfid über.

C. Winssinger[1]) beschrieb einige Derivate des *normalen Heptylalkohols*. Dieser Alkohol entsteht, wenn zu einer Lösung von Oenanthol in Eisessig (zufolge der Methode von Krafft)[2]) nach und nach Zinkstaub gesetzt und mehrere Tage lang erhitzt wird. Nach dem Verseifen des gebildeten Heptylessigäthers durch Kali erhält man den Heptylalkohol als eine zwischen 173 und 176° siedende Flüssigkeit. Wird Heptylalkohol mit Salzsäure im geschlossenen Rohre zwei Stunden lang auf 130 bis 150° erhitzt, so bildet sich, in einer Ausbeute von 86 Proc. der theoretischen, das *Heptylchlorid* vom Siedepunkt 158,2° (corr.) bei 760 mm Druck. Durch Behandeln dieses Körpers mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat läfst sich das *Heptylmercaptan* gewinnen. Dasselbe ist eine bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche bei 174 bis 175° unter 760 mm Druck unzersetzt siedet, sich dagegen in *Heptylsulfid*, $(C_7H_{15})_2S$, und Schwefelwasserstoff zersetzt, wenn man die alkoholische Lösung, in welcher es sich gebildet hat, auf dem Wasserbade erwärmt. — Versetzt man Heptylchlorid mit Kaliumsulfid und leitet die Reaction durch gelindes Erwärmen ein, so entsteht ebenfalls *Heptylsulfid*. Dieser Körper besitzt einen schwächeren und weniger durchdringenden Geruch als das Heptylmercaptan und siedet bei 298° ohne Zersetzung. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,3 oxydirt das Heptylmercaptan zu *Heptylsulfosäure*, welche in Aether löslich ist, daraus in dicken Warzen krystallisirt und etwas über 15° schmilzt. Wird Heptylsulfid der Oxydation mittelst Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 unterworfen, so erhält man *Heptylsulfoxyd*, $(C_7H_{15})_2SO$. Dieser Körper ist farblos, in Alkohol und Aether löslich; er schmilzt bei 70° unter bedeutender Ausdehnung, gleicht äufserlich der Stearinsäure und verbindet sich mit Salzsäure und Salpetersäure. — Behandelt man Heptylsulfoxyd mit einer gesättigten Kaliumpermanganatlösung und leitet die Reaction durch Erwärmen ein, so erhält man *Diheptylsulfon*, $(C_7H_{15})_2SO_2$, welches

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 14, 760. — [2]) JB. f. 1883, 865.

aus heifsem Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 80° krystallisirt. Es löst sich leicht in Chloroform, langsam in Aceton, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure, sehr wenig in Aether, fast gar nicht in Terpentinöl. Von stärkster Salpetersäure wird die Verbindung nicht angegriffen, sie löst sich darin beim Kochen auf und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Auf allgemeine Betrachtungen Winssinger's über die Beziehungen zwischen den Siedepunkten und die Beziehungen zwischen den chemischen Eigenschaften der *schwefelhaltigen Heptylderivate* (Seite 767 bis 771 der Original-Abhandlung) sei verwiesen.

Die Abhandlung von P. Orloff[1]) über *Hexylglycerin*[2]) ist auszugsweise auch in einem anderen Journale[3]) veröffentlicht worden.

Butylallylmethylpinakon, $[C_3H_5-CH_2-COH-CH_3]_2$, entsteht nach J. A. Kablukov (Kablukow)[4]) bei der Reduction des Allylacetons nach Crow's Methode[5]) neben Butylallylmethylcarbinol. Das Pinakon ist eine dickliche, farblose Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung nicht erstarrt, bei 0° das spec. Gewicht 0,9632 hat und 4 Atome Brom zu addiren vermag.

C. Jehn[6]) bestätigte eine Mittheilung von R. Sulzer[7]), nach welcher nicht nur, wie bereits bekannt, das *Glycerin*, sondern auch *Honig* die Eigenschaft besitzt, *Borax*lösungen saure Reaction zu verleihen. Lösungen von Borsäure oder Borax und Natriumdicarbonat wirkten erst auf Zusatz von Glycerin oder Honig unter Kohlensäureentwickelung auf einander ein. Die Reactionsfähigkeit des Honigs ist durch dessen Gehalt an *Traubenzucker* bedingt, da wohl Traubenzucker, nicht aber *Rohrzucker* und *Milchzucker* die Reaction zwischen Borsäure und Natriumdicarbonat hervorriefen. Auch *Mannit* und *Erythrit*[8]) bewirkten die Zersetzung von Natriumdicarbonatlösung durch Borsäure, da-

---

[1]) JB. f. 1886, 1210. — [2]) Siehe auch JB. f. 1884, 938. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 47, 167 (Corresp.). — [4]) Chem. Centr. 1887, 237 (Ausz.). — [5]) JB. f. 1877, 627; f. 1880, 610. — [6]) Arch. Pharm. [3] 25, 250. — [7]) D. Amer. Apoth.-Ztg. 1886, 596; in den JB. f. 1886 nicht übergegangen. — [8]) Vgl. JB. f. 1878, 517; f. 1882, 647.

gegen trat bei den Lösungen von Borax und Natriumdicarbonat auf Zusatz von Mannit und Erythrit keine Reaction ein.

E. Fischer und J. Tafel[1]) untersuchten das Verhalten der *mehrwerthigen Alkohole* bei der Oxydation. — Wirkten 50 g *Glycerin* und 100 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,18 bei Wasserbadtemperatur auf einander ein, so entstand unter starker Gasentwickelung ein Reactionsproduct, welches nach dem Zerstören der salpetrigen Säure durch Harnstoff mit Natronlauge neutralisirt wurde. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure sowie Zusetzen von 50 g salzsaurem Phenylhydrazin und 75 g essigsaurem Natrium scheidet sich daraus ein dickes, rothbraunes Oel in reichlicher Menge ab, von welchem nach dem Behandeln mit kaltem Benzol eine gelbe, krystallinische Masse ungelöst bleibt, die, aus heifsem Benzol umkrystallisirt, langgestreckte, gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 131° liefert. Das so gebildete *Phenylglycerosazon*, $CH_2(OH)-C{=}[=N_2HC_6H_5, -CH=N_2HC_6H_5]$, ist in heifsem Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig leicht löslich; es reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. — *Erythrit* (5 g), mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,18 (10 g) erwärmt, lieferte unter gleicher Behandlung mit 10 g salzsaurem Phenylhydrazin und 15 g essigsaurem Natrium das *Phenylerythrosazon*, $C_{16}H_{18}N_4O_2$, einen aus heifsem Benzol und Chloroform in Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 166 bis 167°. Derselbe ist löslich in Alkohol, Aceton, heifsem Benzol und Chloroform; er reducirt Fehling'sche Lösung. Auch aus dem Oxydationsproducte des *Dulcits* durch Salpetersäure liefs sich ein *Hydrazinderivat*, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, gewinnen. — Bei der Untersuchung des *Isodulcits*[2]) kamen Dieselben zu dem Schlusse, dafs diese Verbindung nicht mehr als sechswerthiger Alkohol, sondern als ein *Aldehyd*- oder *Ketonalkohol* von der Formel $C_6H_{12}O_5$, möglicherweise als Methylarabinose, aufzufassen sei und bewiesen dies dadurch, dafs 1 Thl. Iso-

---

[1]) Ber. 1887, 1088. — [2]) Vgl. die folgenden Abhandlungen von Raymann, Raymann und Kruis und von Herzig, diesen JB. S. 1283 bis 1286.

dulcit, mit einer Lösung von 3 Thln. Phenylhydrazin und 5 Thln. essigsaurem Natrium erwärmt, eine in rein gelben Nadeln krystallisirende, bei 180° schmelzende *Hydrazinverbindung*, $C_6H_{10}O_3(N_2H-C_6H_5)_2$, lieferte. Fehling'sche Lösung wird durch diesen Körper beim Kochen reducirt. — Ferner wurde, ausgehend von der Annahme, dafs das Oxydationsproduct des Glycerins, welches mit dem Phenylhydrazin das Phenylglycerosazon bildet, *Glycerinaldehyd*, $CH_2OH-CHOH-COH$, sei, versucht, letzteren Körper durch Einwirkung von Barythydrat auf Dibromacroleïn darzustellen, um ihn alsdann mit Phenylhydrazin zu vereinigen. Die Versuche hierüber sind noch nicht vollständig zum Abschlusse gelangt, führten jedoch zu einer Verbindung, welche die gröfste Aehnlichkeit mit dem *Phenylglucosazon*, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, hat, so dafs die Spaltung des *Dibromacroleïns* durch Barythydrat nach der Gleichung $2C_3H_4Br_2O + 2Ba(OH)_2 = C_6H_{12}O_6 + 2BaBr_2$, also die Synthese eines *Zuckers*, $C_6H_{12}O_6$, hierdurch wahrscheinlich gemacht wird.

B. Raymann [1]) untersuchte den *Isodulcit* [2]), welchen Er durch Kochen von *Resina quercitri* mit schwefelsäurehaltigem Wasser, Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren der abgeprefsten Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryum und Eindampfen des Filtrates bis zur Krystallisation gewann. Die aus der mit Thierkohle entfärbten Lösung erhaltenen grofsen Krystalle wurden von K. Urba krystallographisch untersucht: $c = 001$ $(0P)$; $a = 100$ $(\infty \bar{P} \infty)$; $m = (110)$ ∞P; $q = (011)$ $\bar{P} \infty$; $r = (101)$ $\bar{P} \infty$. — $a : b : c = 0,99965 : 1 : 0,83814$. — $\beta = 84^0 44,5'$. — Die Krystalle schmelzen bei 90,9° und verlieren von 100° an beständig Wasser; die Wasserabgabe entspricht für die Formel des Isodulcits, $C_6H_{14}O_6$, zwischen 100 bis 105° einem Mol. H_2O. Die so getrocknete Substanz ist sehr hygroskopisch und krystallisirt mit Wasser wieder in ihrer ursprünglichen Form. Das specifische Gewicht des Isodulcits ist bei 20° (bezogen auf Wasser von 4°) 1,4708, seine optische

---

[1]) Chem. Centr. 1887, 621, 717 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] 47, 668, 760. — [2]) JB. f. 1863, 585; f. 1867, 475; f. 1878, 529 f., 928; f. 1879, 861, 939; f. 1882, 1512; f. 1885, 1768 f.; siehe auch die vorstehende Abhandlung von Fischer und Tafel.

Drehung $[\alpha]_D$ ist + 8° 61′. Die Reductionsfähigkeit des Isodulcits scheint von der Concentration abhängig zu sein, ammoniakalische Silberlösung wird durch denselben sofort reducirt. Auf Zusatz von alkoholischer α-Naphtollösung und concentrirter Schwefelsäure färbt sich eine Isodulcitlösung dunkelviolett, Wasser bewirkt in der so gefärbten Flüssigkeit einen schmutziggrünen Niederschlag. Thymol erzeugt in einer Isodulcitlösung eine carminrothe, rasch sich bräunende Schicht. Durch Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium auf Isodulcit in absolut alkoholischer Lösung entsteht zunächst die in Alkohol schwer lösliche Verbindung $C_6H_5N_2H-C_6H_{12}O_4$ (Schmelzpunkt 151°), welche bei weiterer Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin in *Isodulkazon*, $C_{18}H_{22}N_4O_3$, übergeht. Letzterer Körper krystallisirt in mikroskopischen Nädelchen, ist in Alkohol leicht mit rother Farbe löslich, färbt die Epidermis gelb, schmilzt bei 171° und zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur. Ferner wurde nach der Baumann'schen Reaction ein Gemenge des *Tri-* und *Tetrabenzoësäureäthers* des *Isodulcits*, $C_6H_{11}(C_7H_5O)_3O_6$ und $C_6H_{10}(C_7H_5O)_4O_6$, sowie durch Erhitzen von Isodulcit mit Essigsäureanhydrid unter Druck in verschiedenen Verhältnissen ein *Monoacetat* neben einem Gemenge von *Di-* und *Triacetat des Isodulcits* erhalten. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Isodulcit entstand auch ein *Tetraacetat*. Die Einführung weiterer Essigsäurereste gelang nicht. Durch verdünnte Salpetersäure wird Isodulcit zu Oxalsäure und einer zweiten noch nicht näher untersuchten Säure oxydirt; concentrirte Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure lieferte das *Trinitrat*, $C_6H_9(NO_2)_3O_5$ [1]), verdünnte Salzsäure Humuskörper und Ameisensäure. Nach Raymann gehört der *Isodulcit* nicht der Mannitgruppe an, er hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5 . H_2O$ und zeigt eine auffallende Aehnlichkeit mit Dextrose.

Derselbe [2]) nimmt im *Isodulcit* eine Carbonylgruppe an und hält diesen Körper für den Aldehydalkohol einer neuen Zucker-

---

[1]) JB. f. 1863, 586 (Hlasiwetz und Pfaundler). — [2]) Chem. Centr. 1887, 1395 (Ausz.).

gruppe, zu welcher nach Kiliani[1]) auch die Arabinose gehört. Dem Isoducit kommt wahrscheinlich die Formel $CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CH_2-COH$ zu. Die Aldehydnatur des Körpers zeigt sich bei dessen Reactionen mit aromatischen Aminen. So entsteht aus *Anilin* und Isodulcit in alkoholischer Lösung die krystallinische Verbindung $C_6H_5N{=}C_6H_{12}O_4$ (Schmelzpunkt 118°), ähnlich wirken *p-Toluidin* und *m-Nitroanilin* auf Isodulcit ein. Das *Isodulkazon*, $C_{18}H_{22}N_4O_3$ (siehe das vorstehende Referat), entsteht gemäfs der Theorie Fischer's[2]) nach der Gleichung $C_6H_{12}O_4N_2H-C_6H_5 + 2C_6H_5N_2H_3 = C_6H_{10}O_3(C_6H_5N_2H)_2 + C_6H_5NH_2 + NH_3 + H_2O$.

Einer weiteren Mittheilung von B. Raymann und J. Kruis[3]) über den *Isodulcit* ist Folgendes zu entnehmen. Der Isodulcit zeigt einige Analogie mit der Arabinose, ist jedoch nicht Methylarabinose, da sich aus demselben beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure kein Methyljodid abscheiden läfst. Für den wasserfreien Isodulcit, $C_6H_{12}O_5$, schlagen Raymann und Kruis den Namen „*Rhamnose*" vor. Das specifische Drehungsvermögen einer 15- bis 30procentigen, wässerigen Lösung der Rhamnose, $C_6H_{12}O_5$, ist $[\alpha]_D = +9{,}3$; alkoholisch-wässerige Lösungen dieser Zuckerart drehen um so weniger nach rechts, je mehr Alkohol sie enthalten, bis schliefslich in den nur noch wenig Wasser enthaltenden alkoholischen Lösungen das Drehungsvermögen der Rhamnose negativ wird. Diese Aenderung des Drehungsvermögens kann dadurch erklärt werden, dafs in den wässerigen Lösungen der Rhamnose die symmetrische Atomgruppe $C(OH)_2$, in den alkoholischen die unsymmetrische Atomgruppe $C(OH)(OC_2H_5)$ anzunehmen ist.

J. Herzig[4]) machte ebenfalls einige Bemerkungen über den *Isodulcit*. Die *Phenylhydrazinverbindung* desselben hat nach Ihm keinen constanten Schmelzpunkt, derselbe schwankt zwischen 173 und 179°[5]). Bei der Oxydation des Isodulcits mit Silber-

---

[1]) JB. f. 1880, 1019. — [2]) Dieser JB., Kohlehydrate (Ber. 1887, 621). — [3]) Bull. soc. chim. [2] 48, 632. — [4]) Monatsh. Chem. 8, 227. — [5]) Nach Fischer (dieser JB. S. 1283) und Will (dieser JB., Kohlehydrate, Ber. 1887, 1186) schmilzt diese Phenylhydrazinverbindung des Isodulcits bei 180°.

oxyd in wässeriger Lösung entstand Essigsäure; bei Anwendung einer nicht genügenden Menge Silberoxyd aber Acetaldehyd. Der Isodulcit enthält also eine Methylgruppe und es kommt demselben wahrscheinlich die Constitutionsformel $CH_3-CO-CHOH-CHOH-CHOH-CH_2OH = C_6H_{12}O_5$ zu.

S. Przybykek[1]) untersuchte das *Diisobutenyldioxyd*, $C_8H_{14}O_2$, und einige seiner Abkömmlinge. Es wurde zuerst durch Einwirkung von Natrium auf *Isobutenylchlorid*, $CH_2=C=(-CH_3, -CH_2Cl)$[2]), der Kohlenwasserstoff *Diisobutenyl*, $CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH_2$, dargestellt. Dieses Diisobutenyl (Siedepunkt 113 bis 114°) liefert bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf dasselbe nach der Methode von Lauch[3]) nach Aufnahme des Reactionsgemisches mit Aether, Abdunsten desselben und Trocknen des Rückstandes ein *Dichlorhydrin*, $C_8H_{14}(OH)_2Cl_2$, eine dicke, schwer bewegliche, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche in Wasser nur wenig löslich ist und einen schwachen Geruch besitzt. Wird eine ätherische Lösung dieses Chlorhydrins wiederholt mit überschüssigem Aetzkali behandelt, so erhält man nach dem Verjagen des Aethers und Destillation des Rückstandes im luftverdünnten Raume das *Diisobutenyldioxyd*, $O-CH_2-C(CH_3)=(CH_2)_2=C(CH_3)-CH_2-O$, als eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche unter einem Druck von 125 mm bei 170 bis 180° siedet. Gasförmige Chlorwasserstoffsäure wirkt auf das Dioxyd ziemlich energisch unter Bildung eines flüssigen *Dichlorhydrins*, $ClCH_2-C(OH, CH_3)-C(OH, CH_3)-CH_2Cl$, ein. Bei mehrtägigem Erhitzen des Dioxyds mit Wasser bildet sich unter sehr langsamem und unvollständigem Verlauf der Reaction ein Dioxydhydrat, der *Octylerythrit*, $C_8H_{14}(OH)_4$, eine dicke, bitter schmeckende Flüssigkeit, welche in Alkohol und Wasser leicht löslich, in Aether dagegen unlöslich ist. Aus dem oben erwähnten Dichlorhydrin, $C_8H_{14}(OH)_2Cl_2$, liefs sich durch Erwärmen mit Wasser und kohlensaurem Kalium ebenfalls Octylerythrit in bedeutender Menge gewinnen.

---

1) Ber. 1887, 3239. — 2) JB. f. 1884, 521 f. (Scheschukow). — 3) JB. f. 1885, 581.

H. Lochert[1]) stellte Verbindungen des *Glycols* mit Aldehyden dar. *Oenanthyliden-Aethylenoxyd*, $C_6H_{13}CH=[-OCH_2-CH_2O-]$, läfst sich durch achttägiges Erhitzen von 1 Vol. *Oenanthol* mit 3 Vol. Glycol im geschlossenen Gefäfse auf 125 bis 130° und Fractionirung der sich abscheidenden oberen Schicht als eine gegen 180° siedende, helle Flüssigkeit gewinnen, deren Geruch an den des Oenanthols erinnert. Dieselbe Verbindung bildet sich auch bei Einwirkung von 1 Vol. Oenanthol auf 2 Vol. Glycol und 1 Vol. Eisessig, doch ist dann die Ausbeute eine geringere. *Valeral* und Glycol geben unter gleichen Umständen den Körper $C_4H_9CH=[-OCH_2-CH_2O-]$, welcher gegen 142° siedet und einen angenehmen ätherischen Geruch besitzt.

G. Nuth[2]) hat zur Darstellung von *Furfuranderivaten* die drei *Nitrophenole* auf *Monochloracetessigäther* einwirken lassen. — Wird wasserfreies p-Nitrophenolnatrium mit der berechneten Menge Monochloracetessigäther gelinde erwärmt, so entsteht ein dunkelrothes Oel, dessen Lösung in concentrirter Schwefelsäure in Wasser eingetragen wurde. Es setzte sich eine dunkel gefärbte Flüssigkeit ab, welche mit Aether verdünnt und mit Natronlauge gewaschen wurde, worauf dieselbe nach dem Trocknen zu büschelförmigen, weifsen Nadeln von *p-Mononitromethylcumarilsäureäther*, $C_8OH_3(CH_3, NO_2, COOC_2H_5)$, erstarrte. Die Reaction entspricht der Gleichung $C_6H_4(NO_2)ONa + C_6H_9ClO_3 = C_8OH_3(CH_3, NO_2)COOC_2H_5 + NaCl + H_2O$. Dieser Nitroäther, welcher im reinen Zustande bei 74° schmilzt, geht beim Verseifen mit wässerigen oder alkoholischen Alkalien, in die p-Mononitromethylcumarilsäure, $C_8OH_3(CH_3, NO_2, COOH)$, über, welche aus Aether in kurzen, gelben Nadeln krystallisirt und bei 178° schmilzt. Das *Silbersalz* dieser Säure, $(C_{10}H_6AgNO_5)_2 . H_2O$, bildet kurze, lichtempfindliche Nädelchen. Das m-Mononitrophenolnatrium ergab, ebenso mit Monochloracetessigäther behandelt, nach der Condensation des Reactionsproductes mit Schwefelsäure geringe Mengen eines bei 70° schmelzenden, in weifsen Nadeln krystallisirenden Körpers, welcher als *m-Mononitromethylcumarilsäureäther* zu betrach-

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 48, 337. — [2]) Ber. 1887, 1332.

ten ist. Die Reaction des o-Mononitrophenolnatriums mit Chloracetessigäther verlief sehr unvollständig. — Läfst man Dinatriumhydrochinon und Chloracetessigäther (je 2 Mol.) auf einander einwirken, so entsteht ein öliges Rohproduct, welches nach dem Condensiren mit concentrirter Schwefelsäure und Eintragen in Wasser zu einer halbfesten Masse erstarrt. Dasselbe giebt nach der Krystallisation aus siedendem Alkohol oder Aether *p-Benzodimethyldifurfurandicarbonsäure - Aethyläther*, $C_{10}O_2H_2(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2$, grünlich glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 150°, welche in allen indifferenten Flüssigkeiten sehr schwer löslich sind. Verdünntes alkoholisches Kali verseift den Ester zu einem gelben Salze; die aus demselben durch Säuren abgeschiedene *p-Benzodimethyldifurfurandicarbonsäure*, $C_{10}O_2H_2(CH_3)_2(COOH)_2 . H_2O$, ist ein gelblichgrüner, in allen Lösungsmitteln unlöslicher, sehr hoch schmelzender Körper. Das *Baryumsalz*, $C_{14}H_8BaO_6 . 2H_2O$, ist ein gelblichweifses, unlösliches Pulver. Aus dem Kaliumsalz gewinnt man durch Destillation mit Kalk *p-Benzodimethyldifurfuran*, $C_6H_2[-C(CH_3)=CH-O-]_2$, welches aus Aether in perlmutterglänzenden, grofsen Tafeln vom Schmelzpunkt 108° krystallisirt[1]). Dasselbe besitzt einen eigenartigen Geruch und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Das *Dinatriumbrenzkatechin* bildet mit 2 Mol. Monochloracetessigäther nach Condensation des ersten Reactionsproductes mit Schwefelsäure den *o-Benzodimethyldifurfurandicarbonsäure-Aethyläther*, $C_{10}O_2H_2(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2$, welcher in kaltem Alkali unlöslich ist und aus Alkohol in kurzen Prismen, aus Aether in feinen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 155° krystallisirt. Die aus ihrem Aethyläther gewonnene *o-Benzodimethyldifurfurandicarbonsäure*, $C_{10}O_2H_2(CH_3)_2(COOH)_2$, gleicht in ihren Eigenschaften fast ganz der entsprechenden p-Verbindung aus Hydrochinon.

C. Liebermann und O. Bergami[2]) haben im Anschlufs an eine frühere Untersuchung[3]) Abkömmlinge des *Coccerylalkohols*

---

[1]) Das *m-Difurfuran* aus Resorcin schmilzt nach Hantzsch bei 27°, nicht, wie Ber. 1886, 2933 (JB. f. 1886, 1425) angegeben, bei 17°. — [2]) Ber. 1887, 959. — [3]) JB. f. 1885, 1846.

und der *Coccerinsäure* (*Coccerylsäure*) dargestellt. — *Essigsäure-Coccer yläther*, $C_{30}H_{60}(OC_2H_3O)_2$, entsteht beim Erhitzen von 2 Thln. Coccerylalkohol mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 170°. Das Reactionsproduct wird mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, die alkalische Lösung mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Der Rückstand liefert nach wiederholtem Fällen seiner ätherischen Lösung mit Aceton den *Essigsäure-Coccer yläther* als schneeweifse, bei 48 bis 50° schmelzende Krystallflocken, welche in warmem Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Aceton schwer löslich sind. — *Benzoësäure-Coccer yläther*, $C_{30}H_{60}(OC_7H_5O)_2$, liefs sich durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Thl. Coccerylalkohol mit 2 Thln. Benzoësäureanhydrid auf 210 bis 220° gewinnen. Derselbe bildet weifse Flocken, welche beim Erhitzen weich werden, nach längerem Stehen wieder in den festen Zustand übergehen und alsdann bei 60 bis 62° schmelzen. Ferner wurde der Coccerylalkohol der Oxydation mittelst Chromsäure in eisessigsaurer Lösung unterworfen und hierbei hauptsächlich eine *Pentadecylsäure*, $C_{15}H_{30}O_2$, erhalten. Diese Säure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, schwerer in Ligroïn; sie schmilzt bei 59 bis 60°. Dieselbe Säure bildete sich, als die *Coccerinsäure* auf gleiche Weise oxydirt wurde. Das *Calcium- und Baryumsalz* der *Pentadecylsäure* sind schleimige, beim Aufkochen körnig werdende Niederschläge. *Pentadecylsäure-Methyläther*, $C_{15}H_{29}O_2-CH_3$, entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in die Auflösung von Pentadecylsäure in Methylalkohol. Nach 24 stündigem Stehen scheidet sich der Ester ab und wird er durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol als ein bei 66 bis 68° schmelzender Körper gewonnen. Die aus Coccerylalkohol und Coccerinsäure dargestellte Pentadecylsäure ist mit keiner der bereits bekannten Säuren gleichen Namens [1]) identisch.

---

[1]) JB. f. 1879, 673; f. 1882, 760.

Alkohole der aromatischen Reihe.

Nach R. Otto[1]) führt die Reduction aromatischer Sulfinsäuren mittelst Schwefelwasserstoff zu der Bildung aromatischer *Alkylpolysulfurete.* So scheidet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine gelinde erwärmte alkoholische Lösung von *Benzolsulfinsäure* das *Phenyltetrasulfid* als ein unangenehm riechendes, dickliches, gelbes Oel aus, welches durch Einwirkung von farblosem Schwefelammonium zu Phenyldisulfid reducirt wird. In ähnlicher Weise entsteht aus *p-Toluolsulfinsäure* und Schwefelwasserstoff das *Toluoltetrasulfid*, welches aus Alkohol in kleinen, bei 75° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

G. Errera[2]) untersuchte das Verhalten von *Estern* gegen Salpetersäure und gegen Wärme. Behandelt man gemischte Ester mit rauchender Salpetersäure, so bildet sich aus dem Alkoholradicale der Fettsäurereihe der entsprechende Salpetersäureäther, aus dem aromatischen Alkoholradicale der entsprechende Aldehyd, also z. B. aus *p-Monochlorbenzyläthyläther* p-Chlorbenzaldehyd u. s. w. Die Reaction vollzieht sich glatt ohne Bildung gröfserer Mengen von Nebenproducten. — Der *p-Monobrombenzyläthyläther*, $C_6H_4Br-CH_2-O-C_2H_5$, zerfällt beim Erhitzen in p-Monobrombenzaldehyd und Aethan, der p-Monochlorbenzyläthyläther, $C_6H_4Cl-CH_2-O-C_2H_5$, in p-Monochlorbenzaldehyd und Aethan. — *Benzylisobutyläther*, $C_6H_5-CH_2-O-C_4H_9$ [3]), wird durch Erhitzen eines Gemisches von Benzylchlorid und Isobutylalkohol mit festem Kalihydrat dargestellt. Er ist eine farblose, angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 211,5 bis 212,5°. Giefst man Benzylisobutyläther tropfenweise in Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,51 unter Kühlung, so findet eine heftige Einwirkung statt; es entsteht viel Stickstoffdioxyd. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, unter welchem sich eine schwere, ölige Flüssigkeit ansammelt. Dieselbe geht mit Natrium-

---

[1]) Ber. 1887, 2089. — [2]) Gazz. chim. ital. 17, 193. — [3]) Vgl. Claus und Trainer, in der JB. f. 1886, 1624 f. angeführten Abhandlung.

disulfit eine krystallinische Verbindung ein, welche mit Alkohol und Aether ausgewaschen und mit kohlensaurem Natrium zersetzt wird. Der schliefslich gewonnene Körper erweist sich als Benzaldehyd; die alkoholisch-ätherische Waschflüssigkeit enthält *Salpetersäure-Isobutyläther* (Siedepunkt 121 bis 122°). Die Zersetzung des Benzylisobutyläthers durch Salpetersäure erfolgt mithin nach der Gleichung $C_6H_5{-}CH_2{-}O{-}C_4H_9 + 3\,HNO_3 = C_6H_5{-}COH + C_4H_9NO_3 + 2\,H_2O + 2\,NO_2$. Der analog wie der vorige Ester aus Benzylchlorid und Gährungsamylalkohol dargestellte *Benzylisoamyläther*, $C_6H_5{-}CH_2{-}O{-}C_5H_{11}$, ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 236,5 bis 237°, welche bei der Nitration *Benzaldehyd* und *Salpetersäure-Isoamyläther* (Siedepunkt 145 bis 147°) liefert. Bei der Einwirkung von Brom in Gegenwart von Jod auf Benzylchlorid in der Kälte entsteht ein in schönen, langen Nadeln krystallisirendes Gemenge von *p-Monobrombenzylchlorid* und *p-Monobrombenzylbromid* vom Schmelzpunkt 50,5 bis 52°, aus welchem sich durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure *p-Monobrombenzoësäure* (Schmelzpunkt 251°), durch Behandlung mit alkoholischem Kali der *p-Monobrombenzyläthyläther*, $C_6H_4Br{-}CH_2{-}O{-}C_2H_5$, erhalten läfst. Dasselbe Gemenge von p-Monobrombenzylchlorid und -bromid bildet sich auch bei der Einwirkung von Chlor in der Wärme auf p-Monobromtoluol. — Der p-Monobrombenzyläthyläther ist eine angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 243°, welche sich langsam bei der Destillation und beim Erhitzen unter vermindertem Drucke, rasch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 380° in *p-Monobrombenzaldehyd* und *Aethan* zersetzt, nach der Gleichung $C_6H_4{=}[{-}Br_{[1]}, {-}CH_2{-}O{-}C_2H_{5[4]}] = C_6H_4{=}[{-}Br_{[1]}, {-}COH_{[4]}] + C_2H_6$. Der p-Monobrombenzaldehyd geht durch Oxydation an der Luft theilweise in p-Monobrombenzoësäure über. — Als Nebenproduct bei der Darstellung des p-Monobrombenzyläthyläthers entsteht wahrscheinlich p-Monobrombenzylalkohol. Durch Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gewicht 1,51) auf p-Monobrombenzyläthyläther entsteht ebenfalls *p-Monobrombenzylaldehyd* (Schmelzpunkt 56°). Beim Bromiren von p-Monochlortoluol bildete sich ausschliefslich *p-Monochlorbenzylbromid*,

$C_6H_4ClCH_2Br$, lange, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 50 bis 51° und angenehmem, aber sehr reizendem Geruche, welche, mit überschüssigem, alkoholischem Kali behandelt, in *p-Monochlorbenzyläthyläther*, $C_6H_4Cl-CH_2-O-C_2H_5$, übergingen. Letzterer ist eine angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 225 bis 227°, welche sich beim Erhitzen in *Aethan* und *p-Monochlorbenzaldehyd*, ClC_6H_4COH, zersetzt. Der Aldehyd oxydirt sich an der Luft theilweise zu p-Monochlorbenzoësäure. Beim Nitriren des p-Monochlorbenzyläthyläthers entsteht ebenfalls *p-Monochlorbenzaldehyd* vom Schmelzpunkt 47,5°.

Nach C. W. Lowe[1]) entsteht *Dibenzyläther*[2]) durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumbenzylat als eine farblose, stark lichtbrechende, nicht fluorescirende Flüssigkeit vom Siedepunkt 295 bis 298° und dem spec. Gewichte 1,0359 bei 16°. Ein kleiner Theil des Aethers zersetzt sich bei der Destillation in Toluol, Benzaldehyd und einen harzartigen Kohlenwasserstoff, dessen Bildung bereits Cannizzaro[3]) beobachtet hatte[4]).

C. Paal und A. Püschel[5]) stellten weitere Thiophenderivate durch Einwirkung von Phosphortri- oder -pentasulfid auf *γ-Ketonsäuren* dar[6]). Das dem *1.4-Methylphenylthiophen*[7]) isomere *1 . 3-Methylphenylthiophen*, $S=[-C(CH_3)=CH-C(C_6H_5)=CH-]$, bildet sich beim Erhitzen von *α-Phenyllävulinsäure*[8]) mit Phosphortri- oder -pentasulfid und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grofsen, perlmutterglänzenden Blättern, welche sich in Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. leicht lösen, bei 72 bis 73° schmelzen und bei der Destillation nicht zersetzen. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und giebt die Indopheninreaction[9]) mit grüner, die Laubenheimer'sche Reaction[10]) mit schwach rothbrauner Farbe. Trägt man dieses Methylphenylthiophen in gut gekühltes, überschüssiges Brom ein, so entsteht *Tetrabrommethylphenylthiophen*, $C_{11}H_6Br_4S$, feine Nadeln oder Blättchen vom

---

[1]) Ann. Chem. 241, 374; Chem. Soc. J. 51, 700. — [2]) JB. f. 1854, 586; f. 1866, 592. — [3]) JB. f. 1854, 586. — [4]) Vgl. Fileti, JB. f. 1884, 955; f. 1886, 1232 (Cuminäther, Cumyläther). — [5]) Ber. 1887, 2557. — [6]) Vgl. JB. f. 1886, 1189, 1190, 1231. — [7]) JB. f. 1885, 1201. — [8]) Daselbst, S. 1417. — [9]) JB. f. 1879, 479; f. 1883, 1769. — [10]) JB. f. 1875, 502.

Schmelzpunkt 136 bis 137°, welche sich leicht in Aether, Benzol und Ligroïn lösen. — *1.2-Thioxen*, S=[$-C(CH_3)=C(CH_3)-CH$ $=CH-$] [1]), läfst sich durch Destillation von *β-Methyllävulinsäure* [2]) mit ihrem $1^1/_2$ fachen Gewichte Phosphortrisulfid erhalten. Das Destillat wird mit eiskalter verdünnter Natronlauge behandelt, das rohe Thioxen abgehoben, getrocknet und über Natrium destillirt. Es siedet bei 134 bis 138° und ist eine farblose Flüssigkeit, welche die Indopheninreaction mit blauvioletter, die Laubenheimer'sche Reaction mit rothvioletter Farbe zeigt. In der alkalischen Lösung des ursprünglichen Destillates ist das noch nicht genauer untersuchte *1.2.4-Thioxenol*, S=[$-C(CH_3)=C(CH_3)$ $-CH=C(OH)-$], enthalten.

G. Bouchardat und R. Voiry [3]) untersuchten nochmals das *Terpinol* [4]), um die Ursache der verschiedenen Angaben, welche über diesen Körper vorliegen, aufzuklären. Das Terpinol wurde durch Kochen von *Terpin* mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1:1000) dargestellt und das zuerst mit Wasser destillirte Einwirkungsproduct durch lange fortgesetztes Fractioniren in zwei Antheile getrennt, von denen der eine unter gewöhnlichem Drucke bei 170 bis 176°, der andere unter vermindertem Drucke (40 mm) von 130 bis 135° siedete. Die zuletzt erwähnte, sehr zähe Flüssigkeit erstarrte gröfstentheils krystallinisch, als ein Krystall von *Kautschinmonohydrat* [5]) in dieselbe hineingebracht wurde. Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht der Formel $C_{10}H_{18}O$, dieselben schmelzen zwischen 30 und 32° und sind identisch oder isomer mit Kautschinmonohydrat. Das specifische Gewicht des geschmolzenen Körpers beträgt 0,952 bei 0°, derselbe ist optisch inactiv, siedet unzersetzt bei 218° und wird durch Chlorwasserstoffgas in ein *Dichlorhydrat*, $C_{10}H_{18}Cl_2$, übergeführt. Bouchardat und Voiry nennen diese Verbindung *inactives Terpilenol* oder *Terpol*. — Die zweite aus dem rohen

---

1) Vgl. Zelinsky, Synthese des 1.3-Thioxens, dieser JB. S. 1266. — 2) JB. f. 1881, 744 (β-Acetobuttersäure). — 3) Bull. soc. chim. [2] 47, 870; Ann. chim. phys. [6] 11, 562. — 4) JB. f. 1847 und 1848, 725 f.; f. 1862, 460; f. 1885, 1219. — 5) Siehe Bouchardat und Lafont, JB. f. 1886, 1667 f. (inactives Terpilenol).

Terpinol erhaltene Flüssigkeit siedet fast vollständig zwischen 170 und 173°, bleibt auch beim Abkühlen auf — 50° flüssig und hat bei 0° ein spec. Gewicht von 0,898 bis 0,902. Ihre Zusammensetzung entspricht der von List für das Terpinol aufgestellten Formel $C_{20}H_{34}O$ [1]; jedoch müfste derselben nach ihrer Dampfdichte 4,66 nicht diese, sondern eine um die Hälfte kleinere, unwahrscheinliche Formel zukommen. Durch weitere fractionirte Destillation liefs sich die Flüssigkeit nicht in verschiedene Antheile zerlegen. Wahrscheinlich besteht daher dieselbe aus einer eigenthümlichen *Verbindung* von *Terpilen*, $C_{10}H_{16}$, mit dem eben beschriebenen *Terpol*, $C_{10}H_{18}O$, welche sich gegen 170° in ihre Componenten zersetzt. Chlorwasserstoffgas wirkt auf diese Verbindung unter Bildung des auch aus dem Terpol selbst erhaltenen Dichlorhydrats ein.

Nach einer Mittheilung von R. Leuckart [2]) über „*Carveol, Borneol* und *Menthol*" entsteht durch Reduction von Carvol mittelst Alkohol und Natrium der Alkohol des Carvols, das *Carveol* (Siedepunkt 218 bis 220°), welches mit Phenylcyanat in der Kälte, sowie bei höherer Temperatur ein *Phenylurethan*, das *Carvylphenylurethan*, $CO(NHC_6H_5, OC_{10}H_{15})$, bildet. Letztere Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schönen, feinen Nadeln, ist in heifsem Alkohol leicht, schwer in Aether und Ligroïn löslich und schmilzt bei 84°. Dem entsprechend entsteht aus Borneol und Phenylcyanat das *Bornylphenylurethan*, $CO(NHC_6H_5)(OC_{10}H_{18})$, Nadeln vom Schmelzpunkt 133°, aus Menthol und Phenylcyanat das *Menthylphenylurethan*, $CO(NHC_6H_5, OC_{10}H_{17})$, prachtvoll seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 111°. Gegen Lösungsmittel verhalten sich die beiden letztgenannten Körper ganz wie das Carvylphenylurethan. — Es mufs also im Carveol, Borneol und Menthol eine Hydroxylgruppe vorhanden sein. — Carvol und Campher dagegen verhalten sich gegen Phenylcyanat nicht als hydroxylirte Verbindungen. Durch Einwirkung von Phenylcyanat auf *Carvol* oder *Campher* entsteht in

---

[1]) JB. f. 1885, 1220; vgl. auch die Anmerkung daselbst. — [2]) Ber. 1887, 114.

der Kälte erst nach langer Zeit, rasch beim Erhitzen, *Diphenylharnstoff*. Auch *Monobromcampher* vermag kein Urethan zu bilden [1]).

P. Jacobson [2]) untersuchte das *Monoamidonaphtylmercaptan* und seine Abkömmlinge [3]). Als Ausgangsmaterial benutzte Er die *α-Thionaphtalide* [4]), von denen das *α-Thioacetnaphtalid*, $C_{10}H_7-N=C(CH_3)-SH$, durch Zusammenschmelzen von 5 g *α*-Acetnaphtalid mit 3 g Phosphorpentasulfid als eine, aus Alkohol in gut ausgebildeten weifsen Täfelchen vom Schmelzpunkt 110 bis 111° krystallisirende Verbindung erhalten wurde. In gleicher Weise bildete sich das *α-Thiobenznaphtalid*, $C_{10}H_7-N=C(C_6H_5)-SH$, aus *α*-Benznaphtalid und Phosphorpentasulfid in Form gelblicher Nadeln vom Schmelzpunkt 147,5 bis 148,5°. Wird in eine berechnete Menge 20 procentiger Ferricyankaliumlösung eine alkalische Lösung des Thioacetnaphtalids eingetragen, so entsteht daraus durch Oxydation das *Aethenylamidonaphtylmercaptan*, $C_{10}H_6=[-N=, -S-]\equiv C-CH_3$ [5]), welches sich aus Alkohol in prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 94,5 bis 95,5° abscheidet. Auf dieselbe Weise bildet sich aus *α*-Thiobenzanilid das *Benzenylamidonaphtylmercaptan*, $C_{10}H_6=[-N=, -S-]\equiv C-C_6H_5$ [6]), welches in kaltem Alkohol schwer, in Benzol, Aether und heifsem Alkohol leicht löslich ist und sich aus letzterem Lösungsmittel in farblosen, glänzenden, büschelförmig geordneten Nadeln vom Schmelzpunkt 102,5 bis 103° gewinnen läfst. Das *Pikrat* dieser Verbindung krystallisirt in orangefarbenen Nädelchen und schmilzt bei 130 bis 131°. Durch Erhitzen des Benzenylamidonaphtylmercaptans mit starkem, alkoholischem Kali im geschlossenen Rohre auf 190 bis 200° gelingt es, dasselbe in *Monoamidonaphtylmercaptan* überzuführen, doch ist dieser Körper wegen seiner grofsen Oxydationsfähigkeit nicht in reinem Zustande darstellbar. Längeres Einleiten von Luft in die wässerige Lösung der Ver-

---

[1]) Vgl. Goldschmidt, in der JB. f. 1886, 1092 erwähnten Abhandlung. — [2]) Ber. 1887, 1895. — [3]) Vgl. JB. f. 1886, 1220 f.; P. Jacobson, Anhydroderivate des Amidophenylmercaptans. — [4]) Vgl. JB. f. 1878, 751 (Bernthsen und Trompetter). — [5]) Vgl. diesen JB. 1324 f.; (A. W. Hofmann). — [6]) Vgl. daselbst.

bindung genügt schon, dieselbe in ein aus Alkohol in gelben Blättchen krystallisirendes *Oxydationsproduct*, $C_{20}H_{16}N_2S_2$ (Schmelzpunkt 131 bis 132°), überzuführen. Ob hierin *Diamidodinaphtyldisulfid*; $NH_2-C_{10}H_7-S-S-C_{10}H_7-NH_2$, oder ein *Thionaphtochinonimid*, $C_{10}H_6=[-NH-S-]$, vorliegt, läfst sich durch die Analyse nicht entscheiden. Beim Acetyliren des Körpers $C_{20}H_{16}N_2S_2$ mittelst Essigsäureanhydrid erhält man das in farblosen, langen, spiefsartigen Nadeln krystallisirende *Diacetylamidonaphtylmercaptan*, $C_{10}H_6=[-NH-CO-CH_3, -S-CO-CH_3]$, vom Schmelzpunkt 173,5 bis 175°, welches, mit concentrirter Salzsäure auf 200 bis 220° erhitzt, in *Aethenylamidonaphtylmercaptan*, $C_{10}H_6=[-N=, -S-]\equiv C-CH_3$, übergeht. — Beim Kochen von o-Amidophenylmercaptandisulfür mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht *Diacetylamidophenylmercaptan*, $C_6H_4=[-NH-CO-CH_3, -S-CO-CH_3]$, welches aus Alkohol in kleinen, bei 135° schmelzenden Stäbchen krystallisirt.

Ueber die Abhandlung von E. Hjelt[1]): „*Einwirkung wasserentziehender Mittel auf die zweiwerthigen aromatischen Alkohole*" ist theilweise schon früher[2]) berichtet worden. Nachzutragen ist Folgendes: Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phtalalkohol[3]) entsteht der *Diacetyläther des Phtalalkohols*, $C_{12}H_{14}O_4$, ein Oel, welches bei 290 bis 292° siedet und beim Abkühlen zu Krystallen vom Schmelzpunkt 31° erstarrt. Der entsprechend dargestellte *Propionsäureäther des Phtalalkohols* siedet bei 312 bis 313° und erstarrt in einer Kältemischung nicht. Giefst man eine Lösung von *Saligenin*[4]) in die doppelte Menge concentrirter Schwefelsäure, so fällt *Saliretin*, $C_{56}H_{50}O_9$[5]), in Form eines amorphen Niederschlages, welcher sich beim Trocknen schwach roth färbt, aus. — *m*- und *p-Xylylenglycol*[6]) werden durch verdünnte Schwefelsäure (2:1) in unlösliche amorphe Ester über-

[1]) Sonderabdruck aus Finska Vetensk-Soc. Förhandl. Bd. 29; Ber. 1887 (Ausz.), 259. — [2]) JB. f. 1886, 1228. — [3]) JB. f. 1879, 504; f. 1886, 1227. — [4]) JB. f. 1861, 765 f.; f. 1863, 349, 464; f. 1866, 677; f. 1869, 755; f. 1878, 152, 929; f. 1880, 612 f.; f. 1882, 647; f. 1884, 952. — [5]) JB. f. 1861, 765; f. 1866, 677; f. 1870, 856 f.; f. 1877, 538; f. 1880, 613. — [6]) JB. f. 1884, 537.

geführt, welche dem aus Phtalalkohol erhaltenen Aether, $(C_8H_8O)_n$ [1]), sehr ähnlich sind. Die Verbindung aus p-Xylylenglycol ist mit dem von Grimaux [2]) durch Erhitzen von p-Xylylenbromid mit Wasser auf 200° erhaltenen Körper identisch. — *Pseudocumenylalkohol* [3]) und *p-Oxybenzylalkohol* [4]) geben ebenfalls mit Schwefelsäure amorphe, unlösliche Anhydride. — Die Bildung fester, unlöslicher Anhydride oder Aether (Polyglycole) aus zweiwerthigen, aromatischen Alkoholen bei Einwirkung von Schwefelsäure ist allgemein für solche Alkohole, welche die Hydroxylgruppen in verschiedenen Seitenketten haben. Die „Stellung der Seitenketten" ist dabei ohne Einfluſs.

A. Vesterberg [5]) untersuchte das *Amyrin* [6]) aus dem Elemiharze und fand, daſs dasselbe ein Gemenge zweier isomerer Alkohole, *α-* und *β-Amyrin*, sei. Zur Trennung derselben wird das Amyrin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetylirt und das Reactionsproduct aus Ligroïn umkrystallisirt. Man erhält so das *α-Amyrylacetat*, $C_{30}H_{49}O(C_2H_3O)$, lose zusammenhängende, dünne Blätter vom Schmelzpunkt 220°, und das *β-Amyrylacetat*, welches aus Benzol in Prismen vom Schmelzpunkt 235° krystallisirt; beim Verseifen mit alkoholischem Kali liefert das erstere *α-Amyrin*, $C_{30}H_{49}OH$, lange, feine, bei 180 bis 181° schmelzende Nadeln, während das Isomere in β-Amyrin vom Schmelzpunkt 193 bis 194° übergeführt wird. Brom wirkt auf die Lösung von α-Amyrylacetat in Schwefelkohlenstoff unter Bildung eines aus Benzol in groſsen Blättern krystallisirenden und bei 258 bis 261° schmelzenden *Monobromsubstitutionsproductes* ein. Aus α-Amyrin und Benzoylchlorid entsteht *α-Amyrylbenzoat*, $C_{30}H_{49}O-COC_6H_5$, lange, platte Prismen vom Schmelzpunkt 192°. Phosphorpentachlorid (1 Mol.) wirkt auf α-Amyrin unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ein, wobei sich ein Kohlenwasserstoff, das *α-Amyrilen*, $C_{30}H_{48}$, bildet. Derselbe ist sehr schwer löslich in Alkohol und krystallisirt aus Aether in dicken,

---

[1]) JB. f. 1886, 1228. — [2]) JB. f. 1870, 536 f. — [3]) JB. f. 1886, 1232. — [4]) Daselbst, S. 1226. — [5]) Ber. 1887, 1242. — [6]) Ann. Chem. Pharm. **11**, 307; **13**, 191; **29**, 137; **32**, 297; **44**, 398; JB. f. 1851, 529; f. 1876, 911.

kurzen Prismen vom Schmelzpunkt 134 bis 135°. In analoger Weise wurde auch das *β-Amyrylbenzoat* (dünne, quadratische oder rectanguläre Blättchen vom Schmelzpunkt 230°) und das *β-Amyrilen* (2 bis 3 cm lange, schmale Prismen vom Schmelzpunkt 175 bis 178°) dargestellt. — Die von Bäckström ausgeführte krystallographische und optische Untersuchung des α- und *β-Amyrilens* führte zu folgenden Resultaten: *α-Amyrilen*: Krystallsystem: rhombisch, sphenoïdische Hemiëdrie; Axenverhältniſs $a:b:c = 0{,}66733:1:0{,}40489$. — Beobachtete Flächen: Combination von $\infty P(110)$ und $-\frac{P}{2}n\,(1\bar{1}1)$; $\infty \breve{P} \infty\,(010)$; $2\breve{P}\infty$ (021), $\bar{P}\infty\,(101)$; $\infty P2\,(120)$. Die optische Axenebene ist die Basis. — Das α-Amyrilen ist, ebenso wie das α-Amyrin, rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +109{,}48^\circ$. — *β-Amyrilen*: Krystallsystem: rhombisch; Axenverhältniſs $a:b:c = 0{,}91655:1:0{,}54032$. Die Krystalle sind prismatisch; beobachtete Flächen: $\infty\bar{P}2$ (210); $\infty\breve{P}\infty$ (010); $\infty P(110)$; $P\infty$ (101); $\breve{P}\infty$ (011); $^1/_2\breve{P}\infty$ (012). Die optische Axenebene ist die Basis. Das β-Amyrilen ist, ebenso wie das β-Amyrin, rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +110{,}42^\circ$ ($+112{,}19^\circ$).

Phenole.

C. Schall [1]) beschrieb das von Ihm dargestellte *o-Monojodphenol* [2]) genauer. Die anfangs flüssige Verbindung erstarrte nach längerem Stehen zu Krystallen vom Schmelzpunkt 42 bis 43°, welche im Anfange stark glänzend und durchsichtig waren, sich aber später durch Belichtung schwach röthlich färbten. Dieselben sind doppelbrechend und gehören dem monoklinen oder dem asymmetrischen Systeme an. Das von Neumann [3]) beschriebene *Dijodphenol* ist von dem Schall'schen *Dijodphenol* [4]) verschieden.

---

[1]) Ber. 1887, 3362. — [2]) JB. f. 1875, 417 (Nölting und Wrzesinsky); f. 1883, 901. — [3]) Dieser JB. S. 619 f. — [4]) JB. f. 1883, 901.

E. Nölting und Th. Stricker[1]) beschrieben die Darstellung und die Eigenschaften der *Monojodphenole*[2]). — *o-Monojodphenol* wird aus schwefelsaurem o-Diazophenol durch Erhitzen mit Jodkalium dargestellt, mit Wasserdampf destillirt und aus Ligroïn umkrystallisirt. Es bildet lange, platte, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 43°, welche in Wasser wenig löslich sind. Das o-Monojodphenol ist gegen Chlor beständig, wird aber durch Salpetersäure unter Abscheidung von Jod zersetzt; beim Schmelzen mit Kali entsteht aus demselben *Brenzkatechin*. — *m-Monojodphenol* läfst sich am besten auf folgende Art darstellen: 20 g m-Jodanilin werden in einer Mischung von 40 g Schwefelsäure (66° Bé.) und 400 g Wasser gelöst, mit 6,6 g 95 procentigem Natriumnitrit diazotirt, nach einiger Zeit zum Sieden erhitzt und das m-Monojodphenol mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, letzterer verdunstet, das zurückbleibende rohe m-Jodphenol, ein bräunlich gefärbtes Oel, auf porösem Porcellan getrocknet und aus Ligroïn umkrystallisirt. Es bildet kleine, schneeweifse Nadeln, welche bei 39 bis 40° schmelzen, sublimirbar und in Alkohol, Aether, Ligroïn u. s. w. leicht löslich sind. Das m-Jodphenol wird weder durch Chlor noch durch rauchende Salpetersäure zersetzt. — Auch durch Diazotiren von m-Amidophenol bei Gegenwart überschüssiger Säure, Erhitzen mit concentrirter Jodkaliumlösung und Destillation mit Wasserdampf läfst sich das m-Jodphenol gewinnen, jedoch liefert die zuerst angegebene Darstellungsart bessere Ausbeuten. Mit Kali geschmolzen, geht das m-Jodphenol in *Resorcin* über. — *p-Monojodphenol* kann man leicht aus p-Amidophenol darstellen. Es krystallisirt in langen, bei 93 bis 94° schmelzenden Nadeln, ist gegen Chlor beständig und wird durch Salpetersäure unter Jodabscheidung zersetzt[3]). Beim Schmelzen mit Kali liefert es ebenfalls *Resorcin*.

Nach V. Meyer[4]) ist das aus o-Amidophenol nach dem Sandmeyer'schen Verfahren[5]) von Ahrens[6]) erhaltene *o-Cyan-*

---

[1]) Ber. 1887, 3018. — [2]) JB. f. 1867, 615; f. 1873, 412 f. — [3]) Vgl. Neumann, o- und p-Jodphenol, diesen JB. S. 619 f. — [4]) Ber. 1887, 3289. — [5]) JB. f. 1884, 467 f. — [6]) Dieser JB. S. 653 f.

phenol Eigenschaften und Schmelzpunkt (97 bis 98°) gemäfs mit dem *Salicylnitril* Tiemann's [1]) identisch.

A. Barr [2]) hat die Einwirkung von *Phenylhydrazin* auf einige *Nitrophenole* untersucht und gefunden, dafs hierbei unter reichlicher Stickstoff- und Ammoniakentbindung die entsprechenden Amidophenole entstehen. Ein Molekül *o-Mononitrophenol* mit zwei Molekülen Phenylhydrazin, unter Zusatz von überschüssigem Xylol erwärmt, lieferte beim Erkalten eine braune Krystallmasse, welche nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und Benzol in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung, welche mit *o-Monoamidophenol* identisch war, lag bei 172 bis 173°. In gleicher Weise bildete sich aus *p-Mononitro-* das *p-Monoamidophenol*. Auf *α-Dinitrophenol*, $C_6H_3\equiv[-OH_{[1]}, =(NO_2)_{2[2,4]}]$, wirkt Phenylhydrazin ebenfalls reducirend ein; die Abscheidung des entstandenen, leicht veränderlichen Diamidophenols gelang jedoch nicht.

U. Mosso [3]) stellte einige *Chlorderivate* des *Phenols* dar. Um *m-Dichlorphenol*, $C_6H_3Cl_2OH$, zu gewinnen, wurde ein trockener Chlorstrom so lange durch reines Phenol geleitet, bis die Gewichtszunahme die Absorption zweier Chloratome anzeigte. Nach der fractionirten Destillation konnte der von 209 bis 211° übergehende Antheil aus Benzol umkrystallisirt werden. Das so erhaltene m-Dichlorphenol bildet leichte, weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 43 bis 44°, unangenehmem, durchdringendem Geruche und ätzenden Eigenschaften. Die Verbindung ist in kaltem Wasser wenig, etwas leichter in heifsem Wasser löslich; 100 g Wasser von 20° lösen 0,466 bis 0,447 g m-Dichlorphenol. — *Phtalyl-m-dichlorphenol*, $C_6H_4(COC_6H_3Cl_2O)_2$, wird durch Einwirkung von Phtalylchlorid (1 Mol.) auf m-Dichlorphenol (2 Mol.) erhalten. Das Reactionsproduct wird mit einer 3 procentigen Lösung von Natriumcarbonat und Wasser gewaschen und aus Alkohol-Benzol umkrystallisirt, wodurch die Verbindung in Form

---

[1]) Dieser JB. S. 659. — [2]) Ber. 1887, 1497. — [3]) Ann. chim. farm. [4] 6, 184.

weifser Nadeln erhalten wird, welche bei 108° schmelzen und in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. Das aus Benzoylchlorid (1 Mol.) und m-Dichlorphenol (1 Mol.) dargestellte *Benzoyl-m-dichlorphenol*, $C_6H_3Cl_2-OC_6H_5CO$, krystallisirt aus kochendem Alkohol in leichten, weifsen, geruchlosen Blättchen vom Schmelzpunkt 97°. — Zur Darstellung der *Monochlorphenole* wird durch reines Phenol vom Siedepunkt 179 bis 180° so lange trockenes Chlorgas geleitet, bis die Gewichtszunahme einem Atome Chlor entspricht. Durch lange fortgesetzte, fractionirte Destillation konnten aus dem Reactionsproducte drei Körper abgeschieden werden, nämlich *o-Monochlorphenol* (Siedepunkt 174°), bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, *m-Monochlorphenol* (Siedepunkt 212 bis 213°) und *p-Monochlorphenol* (Siedepunkt 215 bis 216°). Die beiden letzten Körper sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. — Aus diesen drei Monochlorphenolen wurden die Phtalyl- und Benzoyläther in üblicher Weise dargestellt. — Das *Benzoyl-o-monochlorphenol*, $C_6H_4Cl-OC_6H_5CO$, erstarrt in einer Kältemischung nicht und siedet bei 213 bis 214°. *Phtalyl-o-monochlorphenol*, $C_6H_4(COC_6H_4ClO)_2$, krystallisirt aus kochendem Alkohol in farblosen, glänzenden, geruchlosen Nädelchen, welche bei 95° schmelzen und in Wasser unlöslich sind. — *Benzoyl-p-monochlorphenol* schmilzt bei 93°, krystallisirt aus Alkohol in weifsen, glänzenden, farblosen Blättchen, welche sich fettig anfühlen, in Wasser unlöslich und in kaltem Alkohol wenig löslich sind. — *Phtalyl-p-monochlorphenol* ist in heifsem Alkohol leicht, in kaltem wenig löslich und krystallisirt in dünnen, glänzenden, farblosen und geruchlosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 111°. — Von der Beschreibung des ebenfalls gewonnenen *Phtalyl-* und *Benzoyl-m-monochlorphenols* mufs zunächst abgesehen werden, da Mosso die Bildung des m-Monochlorphenols bei der beschriebenen Chlorirung des Phenols nur als wahrscheinlich annimmt und weitere Versuche zur Entscheidung dieser Frage in Aussicht stellt.

L. Garzino[1]) beschrieb die Darstellung des *Dichlormono-*

[1]) Gazz. chim. ital. 17, 495; Accad. dei Lincei Rendic. [4] 3, 202; Ann. chim. farm. [4] 6, 347.

bromphenols und des *Dichlordibrombenzols*. Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Dichlorbromphenols diente das *m-Dichlorphenol*[1]), welches durch Einleitung von trockenem Chlorgas in Phenol dargestellt wurde. Das leicht rosa gefärbte Rohproduct liefs sich durch fractionirte Destillation reinigen, der von 210 bis 215° übergehende Antheil wurde aus Benzol umkrystallisirt und die Krystalle abgeprefst. Das *m-Dichlorphenol*, $C_6H_3Cl_2(OH)$, bildet sehr weifse, dünne, lange, stark riechende Krystalle, welche bei 43° schmelzen und ohne Zersetzung bei 210,2 bis 211,5° sieden. — Zur Gewinnung des Dichlormonobromphenols wurde m-Dichlorphenol (15 g) in Eisessigsäure (10 g) gelöst, abgekühlt und die berechnete Menge Brom auf einmal zugesetzt. Die abgeschiedene krystallinische Masse wird durch Waschen mit viel Wasser von Essigsäure, Bromwasserstoffsäure und dem gröfsten Theile des unveränderten Dichlorphenols befreit, dann getrocknet und im Vacuum destillirt; das Product sublimirt bei einer der ersten Destillationen. Ausbeute 85 Proc. Dieses *Dichlormonobromphenol*, $C_6H_2\equiv[-OH_{[1]}, -Br_{[2]}, =Cl_{2\,[4,\,6]}]$, erhält man aus Benzol, Aether oder Chloroform in weifsen, nadelförmigen Krystallen, aus concentrirter Essigsäure in langen, prismatischen, gut ausgebildeten Nadeln. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, mit Wasserdampf verflüchtigt es sich. Die Verbindung schmilzt bei 68° und destillirt unter Zersetzung gegen 280°, unter vermindertem Drucke (bei 200 mm) siedet sie unzersetzt gegen 220°; sie sublimirt zwischen 130 und 140° in seidenartigen, weifsen Nadeln. Von den Salzen des Dichlormonobromphenols wurden dargestellt: das *Ammoniumsalz*, $C_6H_2BrCl_2(ONH_4)$, lange, dünne, prismatische Nadeln, welche an der Luft Ammoniak abgeben; das *Kaliumsalz*, $C_6H_2BrCl_2(OK).2H_2O$, grofse, farblose, gut ausgebildete, rhomboëdrische Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind; das *Natriumsalz*, $C_6H_2BrCl_2(ONa).H_2O$, lange, dünne, strohfarbene Nadeln; das *Baryumsalz*, $(C_6H_2BrCl_2O)_2Ba.2H_2O$, dünne, weifse, prismatische Krystalle; das Silbersalz, ein pomeranzengelber Niederschlag. *Benzoyldichlormonobromphenol*, $C_6H_2BrCl_2(OCOC_6H_5)$,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 23, 60 (Laurent); JB. f. 1868, 456 (F. Fischer).

bildet sich durch Einwirkung von Benzoylchlorid (1 Mol.) auf Dichlorbromphenol (1 Mol.), wird durch Waschen mit Wasser und Sodalösung gereinigt und schliefslich aus kochendem, 95 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Es stellt schöne, bei 67,5° schmelzende Krystalle vor. Das aus Phtalylchlorid und Dichlorbromphenol gewonnene *Phtalyldichlormonobromphenol*, $(C_6H_2BrCl_2O)_2 C_6H_4(CO)_2$, scheidet sich aus benzolhaltigem Alkohol in weifsen, rhomboëdrischen, geruchlosen Kryställchen vom Schmelzpunkt 216 bis 217° ab. — Erwärmt man im Oelbade *Dichlormonobromphenol* (20 g) mit Phosphorpentabromid (45 g) langsam bis auf 200°, so entweichen Brom und Bromwasserstoffsäure. Das zwischen 200 und 250° Uebergehende wird gesammelt, das leicht roth gefärbte Product mit Kaliumcarbonat erwärmt, getrocknet, in Benzol gelöst und zur Reinigung wiederholt aus Petroleumäther umkrystallisirt. Das so gewonnene *Dichlordibrombenzol*, $C_6H_2Br_2Cl_2$, scheidet sich aus Aether, Petroleumäther oder Benzol in feinen, seidenartigen Krystallen, aus starkem Alkohol in dünnen, kurzen Nadeln ab. Es ist gut sublimirbar, riecht aromatisch und schmilzt bei 67 bis 68°.

A. Purgotti[1]) stellte mehrere Salze des *Tribromphenols*[2]) durch doppelte Umsetzung des *Tribromphenolcalciums* mit den entsprechenden Metallsalzen dar. Das *Tribromphenolcalcium*, $(C_6H_2Br_3O)_2Ca$, kann durch Behandeln von Tribromphenol mit Kalkwasser in weifsen, seidenartigen, geruchlosen Kryställchen gewonnen werden, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Es wurden aus diesem Calciumsalze folgende Verbindungen dargestellt: *Tribromphenolammonium*, kleine, weifse seidenartige Krystalle, welche wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich sind; *Tribromphenolsilber*, ein backsteinrothes, in Wasser unlösliches, in Ammoniak lösliches Pulver, dessen Geruch die Nasenschleimhaut heftig reizt; *Tribromphenolblei*, ein weifses, in Wasser unlösliches, schwach nach Tribromphenol riechendes Pulver; *Tri-*

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 526. — [2]) JB. f. 1865, 574; f. 1866, 576; f. 1870, 548; f. 1872, 385; f. 1876, 447; f. 1878, 544; f. 1879, 522; f. 1884, 225; f. 1885, 165 f., 1235.

bromphenolzink, ein weifses, in Ammoniak lösliches Pulver; *Tribromphenolkupfer*, ein schön violettes, in Wasser unlösliches, in Ammoniak lösliches Pulver; *Tribromphenolquecksilber*, ein canariengelber, krystallinischer, fast geruchloser Niederschlag, welcher in Wasser und Ammoniak leicht löslich ist; *Tribromphenoleisen* (Oxydverbindung), ein in Wasser und Ammoniak löslicher Niederschlag; *Tribromphenoleisen* (Oxydulverbindung), ein unbeständiges, schön grünes, in Wasser unlösliches Salz. — *Tribromphenol-Aethyläther*, $C_6H_2Br_3(OC_2H_5)$, bildet sich bei der Einwirkung von Aethyljodid in alkoholischer Lösung auf Tribromphenolsilber; es krystallisirt aus Alkohol in schönen Prismen vom Schmelzpunkt 69°. — *Tribromphenol-Chinin* fällt auf Zusatz von neutralem, schwefelsaurem Chinin zu einer Lösung von Tribromphenolcalcium in Form eines weifsen Niederschlages aus. Das Salz scheidet sich aus Alkohol in sehr schönen, nadelförmigen, seidenartigen, sublimirbaren Krystallen ab und ist in Wasser leicht löslich. — Das *Tribromphenol* besitzt stark antifermentative und antiseptische Eigenschaften.

Im Anschlusse an eine Untersuchung von Armstrong[1]) über *Isomerie*-Wechsel in den *Phenolreihen* veröffentlichte A. R. Ling[2]) eine Abhandlung über denselben Gegenstand. — Bei der Einwirkung von Brom auf *Dibrom-o-nitrophenol* bildet sich als Endproduct eine stickstofffreie Verbindung, das *Tetrabromchinon*, $C_6Br_4O_2$[3]), welches durch Behandlung mit Kalilauge in *Kaliumbromanilat*, $C_6Br_2O_2(OK)_2$, übergeht. — Als Dibrom-o-nitrophenol (10 g) $12^1/_2$ Stunden lang mit der molekularen Menge Brom erhitzt und das Product mit kohlensaurem Kalium behandelt wurde, setzte sich nach dem Filtriren ein unlösliches, bräunlichgelbes Salz ab, welches der Analyse nach Monobromnitrophenolkalium war. Dibrom-o-nitrophenolkalium entstand hierbei nicht. Aus der alkalischen Lösung des Reactionsproductes liefsen sich aufser *o-Monobrom-p-nitrophenol* (Schmelzpunkt 102°) noch *o-Monobromdinitrophenol* (Schmelzpunkt 116°) und *Dibrom-p-nitrophenol* (Schmelzpunkt 141°) darstellen. Aufserdem hatte

1) JB. f. 1875, 427. — 2) Chem. Soc. J. 51, 147. — 3) JB. f. 1870, 525 (Stenhouse).

sich durch Einwirkung von kohlensaurem Kalium auf das zuerst entstandene *Bromanil* (*Tetrabromchinon*) Kaliumbromanilat gebildet. Bromanil bildete sich auch beim Erhitzen von Dibrom-p-nitrophenol mit Brom, aufserdem wurden so dieselben Verbindungen, wie aus Dibrom-o-nitrophenol, erhalten. Ferner bildete sich bei dieser Reaction eine bedeutende Menge Stickstoffdioxyd (nitric oxide). Es findet also bei der Einwirkung von Brom auf Dibrom-o-nitrophenol ein Isomeriewechsel statt; es entsteht nicht nur Dibrom-p-nitrophenol, sondern auch Monobrom-p-nitrophenol und o-Monobromdinitrophenol. Die Bildung von Bromanil findet theilweise auf Kosten des Broms des Dibrom-o-nitrophenols statt, indem durch das bei der Reaction entstehende Stickstoffdioxyd aus letzterer Verbindung Brom in Freiheit gesetzt wird. Man erhält daher stets mehr Bromanil, wie man nach der Gleichung $C_6H_2Br_2(NO_2)OH + 4Br_2 + 2H_2O = C_6Br_4O_2 + 6HBr + HNO_3$ erwarten sollte.

Einer Fortsetzung vorstehender Untersuchung von Demselben[1]) ist Folgendes zu entnehmen. Läfst man auf *Dichlor-o-nitrophenol* ein Gemisch von Brom und Wasser einwirken und erhitzt im Wasserbade, so entsteht *Monochlortribromchinon*, $C_6ClBr_3O_2$, welches nach dem Entfernen des unveränderten Dichlornitrophenols durch Alkohol ungelöst zurückbleibt und beim Umkrystallisiren aus Benzol in glänzenden gelben Platten erhalten wird. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung $C_6H_2Cl_2(NO_2)OH + 4Br_2 + 2H_2O = C_6ClBr_3O_2 + 5HBr + HCl + HNO_3$. Bei der Behandlung mit Chlorzinn geht das Chlortribromchinon in *Monochlortribromhydrochinon*, $C_6ClBr_3(OH)_2$, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 234°, über; die Diacetylverbindung dieses Körpers, das *Diacetylchlortribromhydrochinon*, $C_6ClBr_3(OCOCH_3)_2$[2]), krystallisirt aus Benzol in farblosen, mikroskopisch kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 262°. Wird Chlortribromchinon mit kohlensaurem Kalium (oder Kali?[4]) behandelt, so erhält man das Kaliumsalz der *Monochlorbromanilsäure* (*Dihydroxychlorbromchinon*[3]),

---

[1]) Chem. Soc. J. 51, 782. — [2]) In der Originalabhandlung steht die nicht richtige Formel $C_{10}H_4ClBr_3O_4$ [*W. S.*]. — [3]) JB. f. 1879, 431 (Krause) — [4]) Im Original steht potash.

$C_6ClBrK_2O_4 . 2H_2O$. — Bei der Einwirkung von Brom auf Dichlor-o-nitrophenol bei Gegenwart von Wasser und Ausziehen des Reactionsproductes mit kohlensaurem Kalium entsteht ein erdfarbenes, in Benzol leicht lösliches Pulver und Dichlor-o-nitrophenolkalium. Es findet also bei dieser Reaction kein Isomeriewechsel statt. Läfst man Brom und Wasser auf *Dichlor-p-nitrophenol* im Verhältnifs von $C_6H_3Cl_2NO_3 : 4Br_2$ einwirken, so entsteht m-Dichlor-m-dibromchinon, $C_6Cl_2Br_2O_2$, welches aus Eisessig in goldgelben Blättchen krystallisirt und bei der Behandlung mit Kali in chlorbromanilsaures Kalium[1]) übergeht. Die Umsetzung des Dichlor-p-nitrophenols mit Brom und Wasser geht nach der Gleichung $C_6H_2Cl_2(NO_2)OH + 4Br_2 + 2H_2O = C_6Cl_2Br_2O_2 + 6HBr + HNO_3$ vor sich. Als *p-Monochlor-o-nitrophenol* in eisessigsaurer Lösung mit der molekularen Menge Brom in der Kälte behandelt wurde, entstand *p-Monochlor-o-brom-o-nitrophenol*, welches sich aus kochendem Alkohol beim Abkühlen in breiten, schwefelgelben Blättern vom Schmelzpunkt 125° absetzte. Durch Erhitzen mit der vierfach molekularen Menge Brom und Wasser ging dasselbe in *Tetrabromchinon*, $C_6Br_4O_2$, über. Von den Salzen des p-Chlor-o-brom-o-nitrophenols wurden dargestellt: das *Kaliumsalz*, $C_6H_2ClBrNO_2(OK)$, dunkelrothe, wasserfreie Nadeln, welche in kaltem Wasser wenig löslich sind; das *Baryumsalz*, $(C_6H_2ClBrNO_2O)_2Ba . H_2O$, welches sich aus kochendem Wasser in Büscheln von orangefarbenen Nadeln absetzt; das *Calciumsalz*, $[(C_6H_2ClBrNO_2O)_2Ca]_2 . 5H_2O$, orangerothe, glänzende, in kaltem Wasser leicht lösliche Blättchen. Kocht man eine Lösung von p-Chlor-o-nitrophenol (Schmelzpunkt 87°) (1 Mol.) in Essigsäure mit Brom (1 Mol.), so entsteht ein *Monochlorbromnitrophenol*, welches mit der von Armstrong aus p-Chlordi-o-nitrophenol vom Schmelzpunkt 80,5°[2]), Brom und Wasser erhaltenen Verbindung identisch, mit dem oben erwähnten p-Chlor-o-brom-o-nitrophenol aber isomer ist. — Dagegen bildete sich *o-Monochlor-p-brom-o-nitrophenol* (Schmelzpunkt 119°), als p-Chlor-o-brom-o-nitrophenol (2 Mol.) in Eisessigsäure gelöst

---

[1]) JB. f. 1879, 431 (Krause). — [2]) Vgl. JB. f. 1873, 409.

und mit Brom (1 Mol.) erhitzt wurde. Mit überschüssigem Brom in wässeriger Lösung erhitzt, geht das o-Chlor-p-brom-o-nitrophenol in Monochlortribromchinon, $C_6ClBr_3O_2$, über. Von den Salzen des o-Chlor-p-brom-o-nitrophenols wurden dargestellt: das *Kaliumsalz*, das *Baryumsalz* und das *Calciumsalz*, welche den entsprechenden Salzen des p-Chlor-o-brom-o-nitrophenols sehr ähnlich sind. — Es entsteht also, wie nochmals zusammengefaſst werden mag, aus Dichlor-o-nitrophenol und Brom das *Chlortribromchinon*, aus Dichlor-p-nitrophenol und Brom das *m-Dichlor-m-dibromchinon*; ebenso entsteht aus p-Chlor-o-brom-o-nitrophenol das *Tetrabromchinon* und aus o-Chlor-p-brom-o-nitrophenol das *Chlortribromchinon*.

G. Tassinari[1]) untersuchte die Einwirkung des Dichlorschwefels auf *Phenol* und auf substituirte Phenole. — Löst man Dichlorschwefel (1 Mol.) und Phenol (2 Mol.) jedes für sich in Schwefelkohlenstoff und mischt beide Lösungen unter beständigem Schütteln und Abkühlen, so tritt eine heftige Reaction unter Entwickelung von Salzsäuregas ein. Schlieſslich schwamm auf der kaum gelblichen, hellen Flüssigkeit eine feste, gelbe Masse; nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb ein gelber, halbfester, sehr schwefelreicher Rückstand in geringer Menge. Die gelbe Masse wurde durch Umschmelzen auf dem Wasserbade von anhaftendem Schwefelkohlenstoff, durch Erwärmen mit Wasser vom Phenol befreit, dann in Kalilauge gelöst, und lieſs sich durch Zugieſsen von Wasser eine harzige Substanz abscheiden. Beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Flüssigkeit schied sich zunächst wiederum Harz ab, darauf fielen unreine und schlieſslich weiſse, krystallinische Schuppen aus. Diese Schuppen wurden durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol gereinigt und schmolzen constant bei 150°. Die Analyse des Körpers führte zu der Formel $C_6H_4(OH)_2S$ eines *Dioxythiobenzols*[2]), welches sehr wenig in kaltem, leichter in heiſsem Wasser,

---

[1]) Gazz. chim. ital. 17, 83, 90; Accad. dei Lincei Rendic. 3, 220; Chem. Centr. 1887, 384 (Ausz.); Ber. (Ausz.) 1887, 210, 323. — [2]) Diese Verbindung ist wahrscheinlich identisch mit dem von Krafft (JB. f. 1874, 459) aus schwefelsaurem Diazothiobenzol erhaltenen *Thiophenol* (*Oxythiobenzol*).

sowie wenig in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Dagegen löst es sich in Benzol, kaltem Alkohol, Aether und Essigsäure, aus welcher es in grofsen, tafelförmigen Krystallen erhalten werden kann. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzen sich die Krystalle, ohne sich zu verflüchtigen, im Vacuum sublimiren sie langsam und ohne Zersetzung zwischen 170 und 180°, durch concentrirte Salpetersäure werden sie lebhaft oxydirt. — Das Dioxythiobenzol geht mit Kalium und Baryum salzartige Verbindungen ein, welche sich jedoch nicht rein darstellen lassen. *Diacetyldioxythiobenzol*, $C_{12}H_8O_2S(C_2H_3O)_2$, entsteht beim Erwärmen des Dioxythiobenzols mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat. Beim Verdünnen des Reactionsproductes mit Wasser fällt die Diacetylverbindung als ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 92 bis 94° schmilzt. Aus der Lösung desselben in Kalilauge wird durch Kohlensäure wieder Dioxythiobenzol gefällt. Die Bildung des Dioxythiobenzols erfolgt nach der Gleichung $2C_6H_5(OH) + SCl_2 = S(C_6H_4OH)_2 + 2HCl$. Wahrscheinlich entsteht zuerst nach der Gleichung $2C_6H_5(OH) + SCl_2 = C_6H_5{-}O{-}S{-}O{-}C_6H_5 + 2HCl$ der *Unterschwefligsäure-Phenyläther*, welcher wenig beständig ist und durch Atomwanderung in Dioxythiobenzol übergeht. Oxydirt man Diacetyldioxythiobenzol in warmer, essigsaurer Lösung mit übermangansaurem Kalium und giefst das Reactionsproduct in viel Wasser, so fällt *Diacetyloxysulfobenzid*, $(C_6H_4OC_2H_3O)_2SO_2$, in Form eines schön weifsen, krystallinischen Niederschlages aus, welcher, aus Essigsäure umkrystallisirt, constant bei 163 bis 165° schmilzt. Durch Acetyliren des von Annaheim[1]) erhaltenen Oxysulfobenzids konnte ein mit dem vorerwähnten identisches Diacetyloxysulfobenzid dargestellt werden. Ferner liefs sich aus obigem Oxydationsproducte durch Behandeln mit Kalilauge und Einleiten von Kohlensäure in die Lösung *Oxysulfobenzid* vom Schmelzpunkt 240 bis 241°[2]) abscheiden. Es ist also das Oxysulfobenzid das Sulfon

---

[1]) JB. f. 1867, 635 (Glutz); f. 1870, 556; f. 1873, 671; f. 1874, 713; f. 1876, 656. — [2]) Annaheim giebt als Schmelzpunkt des Oxysulfobenzids 239° an, im JB. findet sich hierüber nichts erwähnt.

des Dioxythiobenzols. — In ähnlicher Weise wie auf Phenol, wirkt Dichlorschwefel auch auf substituirte Phenole in Schwefelkohlenstofflösung ein. — Aus *p-Monobromphenol* [1]) und Dichlorschwefel bildet sich ein *Dibromdioxythiobenzol*, $S(C_6H_3BrOH)_2$, vom Schmelzpunkt 175 bis 176°. Das aus demselben durch Behandeln mit Zinkstaub in alkalischer Lösung und Ansäuern mit Schwefelsäure dargestellte *Dioxythiobenzol* ist mit dem oben erwähnten Dioxythiobenzol *isomer* und wird aus seiner alkoholischen Lösung in weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 128 bis 129° ausgefällt. — Das aus *p-Kresol* und Dichlorschwefel dargestellte *p-Dioxydimethylthiobenzol*, $(C_6H_3CH_3OH)_2S$, ist krystallinisch und schmilzt bei 117 bis 118° zu einer farblosen Flüssigkeit. — Das *o-Dioxydimethylthiobenzol*, $(C_6H_3CH_3OH)_2S$ — aus *o-Kresol* und Dichlorschwefel —, ist in heifsem Wasser weniger löslich, wie sein Isomeres, destillirt im Vacuum unter theilweiser Zersetzung und schmilzt bei 123 bis 124°. — Das aus *Thymol* und Dichlorschwefel gewonnene *p-Methylpropyldioxythiobenzol*, $[C_6H_2(CH_3, C_3H_7)OH]_2S$, kann aus Toluol umkrystallisirt werden; es schmilzt bei 152 bis 153°. — Das *β-Dioxythionaphtalin*, $(C_{10}H_6OH)_2S$, aus *β-Naphtol* und Dichlorschwefel dargestellt, wird zur Reinigung mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen; es ist in den üblichen Lösungsmitteln beim Erwärmen wenig löslich und schmilzt bei 214 bis 215° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, beginnt sich aber schon bei 190° zu zersetzen.

O. Aschan [2]) studirte die Einwirkung von *Chloracetylchlorid* auf *o-Monoamidophenol*. Beim Arbeiten in Benzollösung entstand *Monochloracet-o-amidophenol*, $C_6H_4=[-NH-CO-CH_2Cl, -OH]$, welches grofse, silberglänzende, bei 136° schmelzende Blätter bildet. Seine Lösung in wässerigen Alkalien scheidet beim Kochen rasch eine chlorfreie, bei 169° schmelzende *Verbindung* ab, welcher Derselbe die Formel $C_6H_4=[-NH-CO-CH_2-O-]$ beilegt. Dieser Körper ist sehr beständig, da ihn concentrirte Säuren, Alkalien und Reductionsmittel nicht angreifen. Dagegen wirkt Phosphorpentachlorid sehr heftig auf denselben ein. — Beim Erhitzen für

[1]) JB. f. 1873, 409. — [2]) Ber. 1887, 1523.

sich auf etwa 170° geht das Chloracet-o-amidophenol unter Gasabgabe in ein stark riechendes, chlorhaltiges, unzersetzt destillirendes *Oel* über, welches ein *Derivat* des *Aethylamidophenols* zu sein scheint. — *o-Monoamidophenol* giebt beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 140 bis 150° eine bei 272° schmelzende *Verbindung*, welche Aschan als vom Kerne

NH, C, C, O

abstammend ansieht.

A. Smolka[1]) beschrieb einige von Ihm dargestellte Salze der *Pikraminsäure*[2]). Die unlöslichen Salze wurden durch Fällung von pikraminsaurem Magnesium mit Metallsalzen, die löslichen durch Auflösen des betreffenden kohlensauren Salzes in Pikraminsäure bereitet. *Pikraminsaures Natrium*, $NaC_6H_4N_3O_5 . H_2O$, bildet dunkelrothe, krystallinische Krusten; das Krystallwasser des Salzes entweicht bei 115 bis 120°; 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 48,63 Thln. Wasser von 15,5°. In heifsem Wasser ist das Salz sehr leicht löslich. — Das leicht lösliche *pikraminsaure Magnesium*, $Mg(C_6H_4N_3O_5)_2 . 3H_2O$, krystallisirt in dunkelrothbraunen, kleinen Blättchen, deren Krystallwasser bei 110° entweicht. 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 17,9 Thln. Wasser von 17°. — *Pikraminsaures Zink*, $Zn(C_6H_4N_3O_5)_2 . H_2O$, ist ein gelbes, sehr schwer lösliches Pulver: 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich bei 23° in 5890,5 Thln. Wasser. — *Pikraminsaures Cadmium*, $Cd(C_6H_4N_3O_5)_2 . H_2O$, durch Kochen von Pikraminsäure mit Cadmiumcarbonat erhalten, scheidet sich beim Erkalten des Filtrats in grüngelben Nadeln ab. Das Salz ist in Wasser schwer löslich; 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 1215 Thln. Wasser von 23°. — *Pikraminsaures Quecksilberoxydul*, $Hg_2(C_6H_4N_3O_5)_2$, ist ein zinnoberrothes Pulver, welches schon beim Erhitzen auf 120° zersetzt wird und in Wasser fast unlöslich ist. — *Pikraminsaures Quecksilberoxyd*, $Hg(C_6H_4N_3O_5)_2$

---

[1]) Monatsh. Chem. 8, 391. — [2]) JB. f. 1853, 459; f. 1858, 415; f. 1861, 637; f. 1865, 526; f. 1867, 626; f. 1877, 554; f. 1883, 908.

.H_2O, ein ockergelbes, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehendes Pulver, ist in Wasser sehr schwer löslich: 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 3172,6 Thln. Wasser von 18°. — *Pikraminsaures Blei*, $Pb(C_6H_4N_3O_5)_2$, krystallisirt in rothbraunen, feinen Nadeln. 1 Thl. des Salzes löst sich in 2632,8 Thln. Wasser von 20,5°. — *Pikraminsaures Mangan*, $Mn(C_6H_4N_3O_5)_2 . 2H_2O$, bildet feine, dunkelstahlgrüne, glänzende Nadeln, deren Krystallwasser bei 115 bis 120° entweicht. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 97,46 Thln. Wasser von 19°, bedeutend leichter jedoch in heifsem Wasser. — *Pikraminsaures Kobalt*, $Co(C_6H_4N_3O_5)_2$, ein erbsengelber, amorpher Niederschlag, ist in Wasser fast unlöslich. — *Pikraminsaures Nickel*, $Ni(C_6H_4N_3O_5)_2$, ist ein dunkelolivengrünes, amorphes Pulver, welches in Wasser noch schwerer löslich ist wie das Kobaltsalz. — Werden diese pikraminsauren Salze langsam auf etwa 150° erhitzt, so erfolgt eine ruhige Zersetzung; beim raschen Erhitzen tritt Explosion ein. Dieselbe ist am heftigsten beim Natrium- und Bleisalz.

J. Zehenter[1]) beschrieb einige Bromderivate des *Resorcins*. — *Monobromresorcin*, $C_6H_3Br(OH)_2$, entsteht beim andauernden Kochen von *Monobrom-α-dioxybenzoësäure*[2]) mit der fünfzigfachen Menge Wasser. Die gelb gefärbte Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich nach geeigneter, ziemlich umständlicher Reinigung das Monobromresorcin schliefslich als eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse aus. Die Verbindung ist in Aether und Wasser leicht, in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroïn schwieriger löslich. Sie schmilzt bei 91°. Die wässerige Lösung des Monobromresorcins wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt, nach längerem Stehen bildet sich ein rothbrauner Niederschlag. Alkalische Silberlösung wird

---

[1]) Monatsh. Chem. 8, 293. — [2]) JB. f. 1881, 778 (Zehenter). Die Säure läfst sich, wie Zehenter in der oben besprochenen Abhandlung angiebt, zweckmäfsig gewinnen, wenn man die ätherischen Lösungen der α-Dioxybenzoësäure und des Broms bei möglichst niederer Temperatur mischt, den Aether verdunstet, den Rückstand gut abprefst und einige Male aus Wasser umkrystallisirt.

durch Monobromresorcin beim Erwärmen reducirt; Bromwasser fällt aus einer wässerigen Monobromresorcinlösung Tribromresorcin in feinen Nadeln aus. Erhitzt man Monobromresorcin mit Wasser auf 250°, so wird alles Brom als Bromwasserstoff abgespalten; kocht man die Verbindung mit Wasser (30 Thln.), saurem kohlensaurem Kalium (5 Thln.) und Zinnchlorür (2 Thln.) am Rückflufskühler, so bilden sich Resorcin und *α-Dioxybenzoësäure*. — Zur Gewinnung von *Dibromresorcin*, $C_6H_4Br_2(OH)_2 . H_2O$, wird in eine Lösung von Resorcin in Schwefelkohlenstoff unter guter Kühlung so lange Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, eingetragen, als noch schnell Entfärbung eintritt; dann wird rasch vom unzersetzten Resorcin abfiltrirt. Das Dibromresorcin scheidet sich in reichlicher Menge aus dem Filtrate ab. Zweckmäfsig wird nur eine kleine Menge Resorcin auf einmal verarbeitet. Das Dibromresorcin wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und bildet dann schöne, weifse, lange Nadeln, deren Krystallwasser beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure entweicht. Der Körper löst sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser, die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rein blaue Färbung, welche nach längerer Zeit in einen dunklen Niederschlag übergeht. Auch in Alkohol und Aether ist das Dibromresorcin leicht löslich; im Kohlensäurestrome ist es zwischen 120 und 130° sublimirbar; es schmilzt bei 110 bis 112°. Auch aus dem Dibromresorcin entsteht beim Kochen mit saurem kohlensaurem Kalium und Zinnchlorür in wässeriger Lösung α-Dioxybenzoësäure. Von dem *α-Dibromresorcin* [1]) und dem *β-Dibromresorcin* [2]) unterscheidet sich das neue Dibromresorcin durch seinen höheren Schmelzpunkt, seine rein blaue Eisenreaction und seine leichtere Löslichkeit in Wasser. — Das α- und β-Dibromresorcin sind vielleicht identisch, da ihre im Kohlensäurestrome hergestellten Sublimate fast den gleichen Schmelzpunkt haben und die qualitativen Eigenschaften beider Verbindungen vollständig übereinstimmen.

Leitet man einen Chlorstrom in der Kälte in mit Alkohol

---

[1]) JB. f. 1875, 443; f. 1876, 444. — [2]) JB. f. 1881, 780.

versetztes *Anisol* (Phenol-Methyläther), so entsteht nach L. Hugounenq [1]) *Trichloranisol*, $C_7H_5Cl_3O$, welches aus Alkohol in langen, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 59 bis 60° krystallisirt. Die Verbindung sublimirt sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur, sie ist löslich in heifsem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und siedet ohne Zersetzung bei 240° (corr.; $b = 738,2$ mm). Ein diesem Körper *isomeres Trichloranisol*, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 56°, bildet sich, wenn Chlor auf Anisol bei Gegenwart von Jod in der Wärme einwirkt.

A. Michael und J. P. Ryder haben Ihre Abhandlung über die Einwirkung von *Aldehyden* auf *Phenole* [2]) in einem anderen Journale [3]) ausführlicher mitgetheilt. Nachzutragen ist Folgendes: Erhitzt man eine alkoholische Lösung von 15 g Phenol, 13,3 g Benzaldehyd und fünf Tropfen Salzsäure in 20 g Alkohol eine Stunde lang in einer Kohlensäure-Atmosphäre und verjagt das unverändert gebliebene Phenol sowie den Benzaldehyd durch Wasserdampf, so hinterbleibt ein *Harz*, welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Nachdem dasselbe durch wiederholtes Auflösen in Essigsäure und Eingiefsen in Wasser gereinigt worden war, gab es bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel $C_{26}H_{20}O_2$ [4]) stimmten. Dem aus diesem Harze durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat gewonnenen *Acetylderivate* kommt die Formel $C_{26}H_{18}O_2(COCH_3)_2$ zu. — Das durch einen Tropfen Salzsäure aus der kochenden, alkoholischen Lösung von *Phloroglucin* und *Benzaldehyd* gefällte *Harz*, $C_{26}H_{20}O_6$, konnte ebenfalls nicht in die krystallinische Modification übergeführt werden. — Auf eine polemische Bemerkung von A. Michael [5]) bezüglich einer Mittheilung von L. Claisen [6]) über die Einwirkung von Aldehyden auf Phenole sei verwiesen.

H. Causse [7]) machte in Bezug auf die Abhandlung von

---

[1]) Compt. rend. 104, 1807; Bull. soc. chim. [2] 48, 69. — [2]) JB. f. 1886, 1281 f. — [3]) Am. Chem. J. 9, 130. — [4]) In der Originalarbeit steht die Formel $C_{26}H_{20}O$; die berechneten Zahlen stimmen auf die oben angeführte Formel. [*W. S.*] — [5]) Ber. 1887, 1572; Am. Chem. J. 9, 137. — [6]) JB. f. 1886, 1625. — [7]) Chem. Centr. 1887, 785 (Ausz.).

Claus und Trainer [1]): „Reaction von Salzsäuregas auf Gemische von Aldehyden mit Alkoholen resp. Phenolen" eine Mittheilung über die Einwirkung von *Aldehyden* auf mehratomige *Phenole*. Setzt man zu einer Lösung von 10 g *Pyrogallol* in 100 ccm Wasser bei 60° 5 ccm einer Mischung von 1 Thl. Schwefelsäure, 1 Thl. schwefelsaurem Natrium und 9 Thln. Wasser und sodann verdünnten Aldehyd, so erhält man schöne Krystalle, welche sich leicht von der Mutterlauge trennen lassen. *Brenzkatechin* und Resorcin verhalten sich ebenso wie Pyrogallol. Die Natur des Productes hängt von den Temperaturverhältnissen ab. Werden 10 g Resorcin und 15 ccm verdünnter Aldehyd (1 : 5) einer Lösung von 10 Thln. saurem schwefelsaurem Alkali in 100 Thln. Wasser zugesetzt und auf 20° erwärmt, so scheiden sich feine, farblose Krystalle (ein *Acetalsesquihydrat*?) ab. Aus der von diesen Krystallen getrennten Flüssigkeit liefsen sich beim Erhitzen auf 60° grofse, gelbe Krystalle erhalten. — In einer weiteren Veröffentlichung über die Einwirkung von *Acetaldehyd* auf *Resorcin* giebt Derselbe [2]) eine andere Bildungsweise der eben erwähnten Krystalle an. Danach löst man 50 g Resorcin in 500 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10), erwärmt auf dem Wasserbade und läfst 300 ccm einer Lösung von Aldehyd (1 g) in verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) (9 g) langsam zufliefsen. Es scheiden sich dann kleine, gelbe, leicht zerfliefsliche Krystalle aus, denen die empirische Formel $C_{14}H_{14}O_4$ zukommt. Auf 120° erhitzt, verwandeln sich dieselben unter Austritt von 1 Mol. Wasser in ein röthliches Pulver. Beim Behandeln mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome oder mit Kali läfst sich aus der Verbindung Resorcin abscheiden; durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100 bis 140° wird dieselbe in ein *Diacetylderivat*, $C_{18}H_{18}O_6$, übergeführt. — Auf Grund vorstehender Resultate nimmt Causse für die gelben Krystalle die Constitution eines *Aethylacetals*, $CH_3{-}CH{=}[{-}O{-}C_6H_4{-}OH]_2$, an.

St. v. Kostanecki [3]) stellte das *Dinitrosokresorcin*, $C_6H(CH_3)O_2(NOH)_2$, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *Kres-*

[1]) JB. f. 1886, 1624. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 47, 88. — [3]) Ber. 1887, 3133.

orcin [1]) dar. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet diese Nitrosoverbindung schwach grau gefärbte, glänzende Blättchen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, im Capillarröhrchen erhitzt, über 160° verpuffen, in Wasser und Alkohol schwer löslich, in Aether, Chloroform und Benzol unlöslich sind. Mit Eisenbeizen erzeugt das *Dinitrosokresorcin* dunkelgrüne Färbungen, durch Eintragen in sein vierfaches Gewicht kalter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,3 [2]) wird es zu *Dinitrokresorcin*, $C_6H(CH_3)(OH)_2(NO_2)_2$, oxydirt. Das Reactionsproduct ist in Wasser zu giefsen, mit kaltem Wasser zu waschen und aus heifsem, alkoholhaltigem Wasser umzukrystallisiren. Man erhält so das *Dinitrokresorcin* in schönen, langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 90°, welche sich in heifsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem weniger leicht, sehr leicht in Alkohol und Aether lösen und thierische Faser mit hellgelben Tönen färben. Die Constitution des *Dinitrosokresorcins* wird durch das Schema: $C_6H[O_{[1]}, NOH_{[2]}, O_{[3]}, NOH_{[4]}, CH_{3[6]}]$ dargestellt.

H. Goldschmidt und J. Straufs [3]) zeigten, dafs beim Erwärmen einer Mischung von 2 g *Dinitrosoorcin* und 15 ccm Alkohol mit 2 g festem salzsaurem *Hydroxylamin* das *Toludichinoyltetroxim*, $CH_3-C_6H(NOH)_4$, gebildet wird. Von den vier Oximidogruppen des Körpers befinden sich je zwei zu einander in der Orthostellung. Die Verbindung wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln in geringer Menge aufgenommen und löst sich in Alkalien mit braungelber Farbe; Säuren scheiden aus dieser Lösung die ursprüngliche Substanz wieder ab. Sie zersetzt sich beim Erhitzen gegen 210°, ohne vorher zu schmelzen. Durch Kochen des Toludichinoyltetroxims mit Essigsäureanhydrid wird unter Abspaltung von Wasser die Bildung des *Toludichinoyltetroximanhydrids*, $CH_3-C_6H(N_2O)_2$ (flache, weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 47°) bewirkt. Bei der Einwirkung von Ferricyankalium in alkalischer Lösung auf das Toludichinoyltetroxim entsteht eine um vier Wasserstoffatome ärmere *Verbindung*, welche

---

[1]) JB. f. 1882, 690, 698 f.; f. 1885, 1223. — [2]) Vgl. Stenhouse und Groves, JB. f. 1877, 573. — [3]) Ber. 1887, 1607.

aus Benzol in schwach gelblich gefärbten, dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 103° krystallisirt, und welcher die Formel $C_6H(NO)_2CH_3(NO)_2$ zukommt. Ein analoges Verhalten zeigte das Einwirkungsproduct von salzsaurem Hydroxylamin auf Dinitrosoresorcin, das *Dichinoyltetroxim*, $C_6H_2(NOH)_4$. Auch dieses liefs sich mittelst Essigsäureanhydrid in das in weifsen Nadeln krystallisirende und bei 61° schmelzende *Anhydrid des Dichinoyltetroxims*, $C_6H_2(N_2{=}O)_2$, überführen. — Dinitrosoresorcin ist demnach als *Dichinoyldioxim*, Dinitrosoorcin als *Toludichinoyldioxim* aufzufassen.

W. Will und W. Pukall[1]) veröffentlichten eine längere Abhandlung über das *Aesculetin* und einige Derivate des *Oxyhydrochinons*. Dieselben stellten zuerst das *p-Benzolazoresorcin*[2]) dar, und äthylirten dieses durch Erhitzen mit Aethyljodid und Kalihydrat. Es bildete sich ein Gemenge von *Mono-* und *Diäthyl-p-benzolazoresorcin*. Zur Reingewinnung des *p-Benzolazomonoäthylresorcins*, $C_6H_5N_2{-}C_6H_3(OH)(OC_2H_5)$, wurden die aus dem Reactionsproducte beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Das so gewonnene p-Benzolazomonoäthylresorcin bildet prachtvoll glänzende, derbe, dem Alizarin ähnliche Krystalle vom Schmelzpunkt 87°. — Das *p-Benzolazodiäthylresorcin*, $C_6H_5N_2{-}C_6H_3(OC_2H_5)_2$, wurde durch nochmalige Aethylirung der Monoäthylverbindung als eine aus heifsem Alkohol in gelbrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 70,5° krystallisirende Verbindung erhalten. Wird das p-Benzolazodiäthylresorcin mittelst Zinnchlorür in salzsaurer Lösung reducirt, so entsteht *Monoamidodiäthylresorcin*, $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH_2$, welches in breiten, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 32° und Siedepunkt 250 bis 252° krystallisirt. Die Base bildet je nach ihrer Darstellungsart zwei gleich zusammengesetzte salzsaure Salze, welche aber in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten Verschiedenheiten zeigen. Beiden ist der Schmelzpunkt 198° gemeinsam, dagegen krystallisirt die

---

[1]) Ber. 1887, 1119. — [2]) JB. f. 1875, 696; f. 1877, 491; f. 1882, 1484; f. 1883, 791; f. 1884, 800.

α-Verbindung in farblosen, metallglänzenden Nadeln, während die β-Verbindung ein graues, krystallinisches Pulver bildet. Durch veränderte Krystallisationsbedingungen lassen sich beide Formen in einander überführen. Das *Platindoppelsalz* der α-Verbindung, $(C_{10}H_{15}NO_2 . HCl)_2PtCl_4 . 2H_2O$, läfst sich in grüngelben, bei 169,5° schmelzenden Nadeln gewinnen; die andere Modification giebt mit Platinchlorid nur eine tief braunschwarze Färbung. Von den Derivaten der Base bildet das *Dibromamidodiäthylresorcin*, $C_6HBr_2(OC_2H_5)_2NH_2$, einen aus Alkohol in bräunlich gefärbten Blättchen oder Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 112°, das *Acetylamidodiäthylresorcin*, $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH(C_2H_3O)$, asbestartige Nadeln vom Schmelzpunkt 120,5°. — *Benzoylamidodiäthylresorcin*, $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH(COC_6H_5)$, krystallisirt in weifsen, glanzlosen Nadeln vom Schmelzpunkt 113,5°. Durch Einwirkung von verdünnter Eisenchloridlösung auf die wässerige Lösung des salzsauren Amidodiäthylresorcins gewinnt man einen in dunkelstahlblauen, langen, glänzenden Nadeln krystallisirenden Körper, $C_{18}H_{21}NO_5$, welcher bei 170° [1]) schmilzt und theilweise unzersetzt sublimirt. Derselbe ist schwer löslich in Aether, wird von heifsem Alkohol und Eisessig mit tiefblauer Farbe aufgenommen und ist unlöslich in Wasser, wässerigen Alkalien und Säuren. Durch reducirende Agentien (Schwefelwasserstoff, schweflige Säure u. s. w.) wird die alkoholische Lösung des Körpers schnell entfärbt unter Bildung weifser Krystallnadeln, welche sich an der Luft wieder blau färben. Die Bildung des bei 170° schmelzenden Körpers läfst sich durch die Annahme erklären, dafs ein Molekül Amidodiäthylresorcin durch Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff unter Abspaltung von Ammoniak und Aethylalkohol zu einem *Aethoxychinon*, $C_6H_3O_{[1]}(OC_2H_5)_{[3]}O_{[4]}$, oxydirt wird, welches sich mit dem zweiten Molekül der Amidobase zu der Verbindung $C_{18}H_{21}NO_5$ condensirt. Zur Darstellung des *Aethoxychinons*, $C_6H_3O_{[1]}(OC_2H_5)_{[3]}O_{[4]}$, wurde eine Lösung

[1]) An anderer Stelle der Abhandlung (S. 1180) wird als Schmelzpunkt dieses Körpers 140° angegeben.

von salzsaurem oder schwefelsaurem Amidodiäthylresorcin in eine verdünnte Chromsäuremischung unter Kühlung eingetropft und das entstandene Chinon durch Aether ausgezogen. Das Aethoxychinon wird durch Sublimation gereinigt und bildet dann lange, gelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 117°. Durch Sättigen der wässerigen Lösung von Aethoxychinon mit schwefliger Säure entsteht das *Aethoxyhydrochinon*, $C_6H_3(OH_{[1]}, OC_2H_{5[3]}, OH_{[4]})$, welches aus Benzol in derben, fast farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 112,5° gewonnen werden kann. Das Aethoxyhydrochinon (100 Thle.) geht beim Kochen mit Kalihydrat (72 Thln.) und Aethyljodid (202 Thln.) bis zur neutralen Reaction in das *Triäthyloxyhydrochinon*, $C_6H_3(OC_2H_5)_3[1:3:4]$, über. Das Reactionsproduct wird von Alkohol befreit, alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt das Triäthyloxyhydrochinon als farbloses Oel, welches, mit Eis abgekühlt, fest wird und aus seiner alkoholischen Lösung durch Eiswasser in langen, weifsen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 34° gefällt wird. Dieselben sind in Wasser unlöslich, werden von Alkohol und Aether leicht aufgenommen und sind mit Wasserdampf flüchtig. Da dieser Triäthyläther des Oxyhydrochinons mit dem aus Aesculetin gewonnenen neutralen Triäthoxybenzol sich identisch erwies, so ist hierdurch bewiesen, dafs das *Aesculetin*[1]) ein Derivat des Oxyhydrochinons ist. — Ferner versuchten Will und Pukall das dem Triäthyloxyhydrochinon entsprechende Trioxybenzol selbst zu isoliren, doch ist dieser Theil der Untersuchung noch nicht abgeschlossen. Es wurde zunächst das Benzolazomonoäthylresorcin (siehe oben) durch Zinnchlorür und Salzsäure reducirt und hierbei *Monoäthylamidoresorcin*, $C_6H_3(OH, OC_2H_5, NH_2)$, in farblosen, sehr luftempfindlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 148° gewonnen. Die Verbindung bildet mit Säuren schön krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Salze, deren Lösungen sich an der Luft rasch violettroth färben unter Bildung eines in Säuren mit

---

[1]) JB. f. 1853, 552; f. 1854, 631 ff.; f. 1856, 678; f. 1858, 261; f. 1863, 589; f. 1867, 751 f.; f. 1871, 801 f.; f. 1880, 1027 f.; f. 1882, 706 f., 1317, 1319; f. 1883, 928 ff.; f. 1884, 992 f.; f. 1885, 1258.

violettrother Farbe löslichen Körpers (rothe Nädelchen vom Schmelzpunkt 257°). Die Oxydation der Base mit verdünntem Chromsäuregemisch lieferte geringe Mengen eines Chinons, welches mit dem aus Amidodiäthylresorcin gewonnenen nicht identisch zu sein scheint. — Bezüglich der eingehenden Darstellungsmethoden der einzelnen Verbindungen sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

St. v. Chetmicki[1]) beschrieb die Darstellung des *Carbonyl-o-amidophenols*, C_6H_4=[–NH–, –O–]=CO[2]), welches R. Schmitt durch Digeriren von trockenem Amidophenol mit einer gesättigten Auflösung von Phosgengas in Benzol oder Chloroform gewonnen hatte. Nach Beendigung der sehr heftigen Reaction wird das Lösungsmittel abdestillirt, der Rückstand in kochendem Wasser gelöst, filtrirt und zur Entfärbung mit Zinnchlorür gekocht. Aus dem Filtrat wird das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt und derart schliefslich das Carbonyl-o-amidophenol in schwach rosa gefärbten Tafeln oder langen Nadeln erhalten. — Ferner theilte Chetmicki folgende von R. Schmitt ermittelte Thatsachen mit: Carbonyl-o-amidophenol läfst sich mit Aethyljodid nur in alkalischer Lösung äthyliren. Beim Erhitzen der äthylirten Carbonylverbindung im geschlossenen Rohr mit concentrirter Salzsäure auf 160 bis 170° zerfällt dieselbe in das Chlorhydrat des Aethylamidophenols und Kohlensäure. Phosphorpentachlorid wirkt auf Carbonyl-o-amidophenol unter Bildung des *Körpers* C_6H_3Cl=[–NH–, –O–]=CO ein. Aus Chlorkalk und Carbonyl-o-amidophenol in salzsaurer Lösung entsteht ein Abkömmling des Chlorstickstoffs. *o-Amidophenetol* liefert beim Behandeln mit Chlorkohlenoxyd den *Harnstoff* C_2H_5–O–C_6H_4NH–CO–NHC_6H_4–O–C_2H_5[3]). — Chetmicki unterwarf dann das *Aethylthiocarbamidophenol*, $C_7H_4(C_2H_5)NOS$, der Einwirkung von concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 150 bis 160°.

---

[1]) Ber. 1887, 177. — [2]) JB. f. 1876, 748 (Groenvik, Oxycarbanil); f. 1883, 910 (Kalckhoff, o-Oxycarbamidophenol). — [3]) Abkömmling der Anhydro-o-amidophenylkohlensäure; vgl. JB. f. 1886, 1224, sowie die Dissertation von R. Jacoby: Einwirkung von Chlor auf Carbonylamidophenol etc. Würzburg 1886.

Es bildete sich neben Mercaptan und Kohlensäure das salzsaure Salz des Amidophenols. *Thiocarbamidophenol*, $C_6H_4{=}[-N{=}, -O-]{\equiv}C(SH)$[1]) oxydirt sich in salzsaurer Lösung mit Chlorkalk zu dem *Disulfid*, $C_6H_4{=}[-N{=}, -O-]{\equiv}CS-SC{\equiv}[=N-, -O-]{=}C_6H_4$. Dieselbe Verbindung kann auch beim Behandeln des Thiocarbamidophenolnatriums mit Jodlösung erhalten werden.

A. W. Hofmann[2]) veröffentlichte eine Abhandlung: „*Zur Kenntnifs des o-Monoamidophenylmercaptans*“[3]). Um zu einem geschwefelten, dem Sulfocarbanilid entsprechenden Harnstoffe zu gelangen, wurde Sulfhydranilin 12 bis 15 Stunden lang mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff gekocht. Die Reaction verlief jedoch nicht dementsprechend. Es hinterblieb nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs eine blätterige Krystallmasse, das *Amidophenylmercapto-Methylmercaptan*, welches aus Alkohol in glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 179° krystallisirt, in Wasser unlöslich ist, sich dagegen leicht in Alkohol, Aether und Eisessig löst. Es hat die Formel $C_6H_4{=}[-N{=}, -S-]{\equiv}C(SH)$ und ist ein Analogon des Oxyphenylsenföls, $C_6H_4{=}[-N{=}, -S-]{\equiv}C(OH)$[4]), was daraus hervorgeht, dafs das Chlorphenylsenföl beim Digeriren mit alkoholischem Natriumhydrosulfid ebenfalls in Amidophenylmercapto-Methylmercaptan übergeht. Beim Schmelzen mit Kali spaltet sich letztere Verbindung in Amidophenylmercaptan, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Bei der Oxydation mittelst Kaliumdichromat in eisessigsaurer Lösung liefert das Amidophenylmercapto-Methylmercaptan ein *Disulfid*, $C_{14}H_8N_2S_4 = C_6H_4{=}[-N{=}, -S-]{\equiv}CS-SC{\equiv}[=N-, -S-]{=}C_6H_4$, silberglänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 180°. Behandelt man das bei 179° schmelzende Mercaptan mit Methyljodid und zerlegt das zuerst entstehende jodwasserstoffsaure Salz durch Wasser, so bildet sich der *Methyläther* des *Amidophenylmercapto-Methylmercaptans*, $C_6H_4{=}[-N{=}, -S-]{\equiv}C(SCH_3)$, welcher aus verdünntem Alkohol in farblosen, kurzen Prismen vom Schmelzpunkt 52° krystallisirt und

---

[1]) JB. f. 1883, 909 (Kalckhoff, Thiocarbimidophenol). — [2]) Ber. 1887, 1788; Berl. Akad. Ber. 1887, 427. — [3]) JB. f. 1880, 626 f. (Hofmann); vgl. P. Jacobson, JB. f. 1886, 1220; dieser JB. S. 1295. — [4]) JB. f. 1879, 350 (Hofmann).

die Eigenschaften einer schwachen Base besitzt. Sein *Platindoppelsalz*, $\{C_6H_4=[-N=, -S-]\equiv C(SCH_3)HCl\}_2.PtCl_4$, bildet glänzende Blättchen, welche durch Wasser zersetzt werden. Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das Disulfid des Amidophenylmercaptans führte ebenfalls nicht zur Bildung eines Harnstoffs, es entstand auch hierbei wieder Amidophenylmercapto-Methylmercaptan; dagegen gelang es, einen Harnstoff herzustellen, als der *Methyläther* des *Amidophenylmercaptans* (das *Thioanisidin*) mit Schwefelkohlenstoff behandelt wurde. Die Darstellung dieses *Thioanisidins*, $C_6H_4=[-NH_2, -SCH_3]$, gelang leicht, wenn Sulfhydranilin mit Methyljodid in molekularem Verhältniſs zusammengebracht, das Reactionsproduct in Wasser gelöst und der Methyläther durch Alkali gefällt wurde. Das Thioanisidin, eine farblose, an der Luft allmählich braun werdende Flüssigkeit vom Siedepunkt 234°, welche mit Säuren gut ausgebildete Salze giebt, läſst sich beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff und festem Kalihydrat in den *Dithioanisylthioharnstoff*, $CS=[NHC_6H_4(SCH_3)]_2$, überführen. Derselbe krystallisirt aus Alkohol, in welchem er sehr schwer löslich ist, in farblosen, bei 162° schmelzenden Prismen. Schnell destillirt, zerfällt der Dithioanisylthioharnstoff in Thioanisidin und *Thioanisylsenföl*, $C_6H_4(SCH_3)NCS$, eine lichtgelb gefärbte Flüssigkeit von aromatischem Geruch und wenig brennendem Geschmack, welche annähernd bei 270° siedet. Ebenso verhält sich auch der aus Anisidin und Schwefelkohlenstoff dargestellte *Thioharnstoff*, $CS=[NHC_6H_4(OCH_3)]_2$ [1]), bei der Destillation, wobei Anisidin und *Anisylsenföl*, $C_6H_4(OCH_3)NCS$, vom Siedepunkt 264 bis 266° gebildet werden. Durch Erhitzen einer Mischung von Amidophenylmercaptan mit Phenylsenföl wurde die *Verbindung* $C_6H_4=[-N=, -S-]\equiv CNHC_6H_5$ [2]) gewonnen, welche als Methylanilin aufgefaſst werden muſs, in welchem die drei Wasserstoffatome des Methyls durch die Atomgruppe $(C_6H_4NS)'''$ ersetzt sind. — In einer weiteren Abhandlung über denselben

---

[1]) JB. f. 1880, 696 (Mühlhäuser, *Dianisylsulfoharnstoff*). — [2]) Derselbe Körper war von A. W. Hofmann bereits früher (JB. f. 1879, 350) durch Einwirkung von Chlorsenföl auf Anilin dargestellt und *Anilidophenylsenföl* genannt worden.

Gegenstand unterwarf A. W. Hofmann[1]) das *Monoamidophenylmercaptan* der Einwirkung von Cyangas. Leitet man einen Strom Cyangas in die erwärmte alkoholische Lösung des Mercaptans, so bilden sich farblose Krystalle von *Oxalylamidophenylmercaptan*, C_6H_4=[–N=, –S–]≡C–C≡[=N–, –S–]=C_6H_4, während beim Auflösen von wenig Mercaptan in einer starken alkoholischen Lösung von Cyan sich ein glänzender, fast farbloser Körper abscheidet, welcher sich durch seine Löslichkeit in Alkohol von der Oxalylverbindung unterscheidet, aus Alkohol in Nadeln, aus Benzol in Blättchen krystallisirt und bei 150° unter Zersetzung und Gasentwickelung schmilzt. Diese Verbindung, das *Monoamidophenylmercaptanamidin*, ist durch Anlagerung von 1 Mol. Cyan an das Amidophenylmercaptan entstanden und besitzt die Constitutionsformel C_6H_4=[–N=, –S–]≡C–C≡[–NH_2, =NH]. Sie kann als *Acediamin* betrachtet werden, in welchem die drei Wasserstoffatome der Methylgruppe durch den dreiwerthigen Rest $(C_6H_4{=}NS)'''$ ersetzt sind. Die Substanz besitzt einen schwach basischen Charakter; ihr *Platinsalz*, $C_8H_7N_3S.2HCl.PtCl_4$, und ihr *Goldsalz*, $C_8H_7N_3S.HCl.AuCl_3$, krystallisiren in Nadeln. Ein weiterer Beweis für die erwähnte Zusammensetzung des Amidophenylmercaptanamidins konnte durch die Ueberführung desselben in Mono- und Diphenylsubstitutionsproducte geführt werden. Zur Gewinnung dieser Körper wurde das Amidin mit überschüssigem Anilin so lange erwärmt, bis die Ammoniakentwickelung aufgehört hatte, und das Reactionsproduct zur Verjagung des überschüssigen Anilins mit Wasserdampf behandelt. Auf der Oberfläche der heifsen, wässerigen Flüssigkeit schied sich ein beim Erkalten erstarrendes Oel ab, welches aus *Monophenylamidophenylmercaptanamidin*, C_6H_4=[–N=, –S–]≡C–C≡[–NHC_6H_5, =NH] (aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 118° krystallisirend), besteht, während aus der Flüssigkeit selbst das *Diphenylamidophenylmercaptanamidin*, C_6H_4=[–N=,–S–]≡C–C≡[–NHC_6H_5, =NC_6H_5], in weifsen, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 129° sich gewinnen läfst. Von den

[1]) Ber. 1887, 2251; Berl. Akad. Ber. 1887, 779.

Salzen dieser Basen wurden dargestellt: das *Platinsalz* des *Monophenylamidins*, $C_{14}H_{11}N_3S . 2HCl . PtCl_4$ (concentrisch gruppirte Nadeln); das *Goldsalz* des *Monophenylamidins*, $C_{14}H_{11}N_3S . HCl . AuCl_3$ (hellgelbe, rhombische Blättchen), sowie das *Platin-* und *Goldsalz* des *Diphenylamidins*. Dieses Platinsalz, der Formel $C_{20}H_{15}N_3S . 2HCl . PtCl_4$, bildet schöne, dunkelgelbe Blättchen, während das Goldsalz in goldgelben, concentrisch gruppirten, haarförmig gekrümmten Nadeln von der Formel $C_{20}H_{15}N_3S . 2HCl . AuCl_3$ krystallisirt. Wird eine alkoholische Lösung von Amidophenylmercaptanamidin mit einigen Tropfen Amidophenylmercaptan erwärmt, so bildet sich unter Ammoniakentwickelung das *Oxalylamidophenylmercaptan*, $C_6H_4{=}[-N{=}, -S-]{\equiv}C-C{\equiv}[{=}N-, -S-]{=}C_6H_4$. Aus einer alkoholischen Lösung des Amidins scheidet sich auf Zusatz von alkoholischem Kali unter Ammoniakentwickelung das Kaliumsalz der *Säure* $C_6H_4{=}[-N{=}, -S-]{\equiv}C-COOH$ aus. Die Säure selbst gewinnt man aus der concentrirten, wässerigen Lösung des Kaliumsalzes durch vorsichtiges Hinzufügen von concentrirter Salzsäure in Form weifser, spargelkrautartig gruppirter Nädelchen vom Schmelzpunkt 108°. Dieselbe Säure kann auch aus dem Amidin direct erhalten werden, wenn dasselbe in concentrirter Salzsäure gelöst und mit Wasser verdünnt wird; ferner auch aus dem Aethenylamidophenylmercaptan durch Oxydation mittelst kalter, wässeriger Kaliumpermanganatlösung. — Zur Darstellung des *Monoamidophenylmercaptans* bedient man sich zweckmäfsig des folgenden Verfahrens. 50 g Benzenylamidophenylmercaptan [1]) werden mit 200 g angefeuchtetem Kalihydrat 10 bis 15 Minuten lang geschmolzen, die Schmelze mit siedendem Wasser übergossen, die Lösung von Kaliumbenzoat und Amidophenylmercaptankalium mit Salzsäure fast neutralisirt, von etwas entstandenem Disulfid abfiltrirt, das Filtrat stark verdünnt und mit Kaliumdichromatlösung versetzt. Es fällt dann ein bräunlicher Niederschlag, eine Mischung von Chromoxyd mit *Amidophenylmercaptan-Disulfid* aus, welchem letzteres durch Auskochen mit Alkohol entzogen werden kann. Man erhält derart 70 bis

---

[1]) JB. f. 1879, 445.

75 Proc. der theoretischen Ausbeute an Disulfid. — Das letztere wird durch Reduction mit Zinn und Salzsäure und Entfernen des Zinns aus der Lösung in das chlorwasserstoffsaure Amidophenylmercaptan übergeführt, aus welchem dann durch kohlensaures Natrium das Amidophenylmercaptan selbst abgeschieden wird. — Die Dämpfe der Benzenylverbindung, sowie Lösungen des Amidophenylmercaptans wirken heftig auf die Haut ein, unter Bildung von Ekzemen und starker Anschwellung. Auch nach dem Verschwinden der Affection bleibt, wie Baumann beobachtete, die Haut noch eine Zeit lang für äufsere Einflüsse in hohem Grade empfindlich. — In einer Nachschrift zu vorstehenden Abhandlungen machte A. W. Hofmann[1]) auf die Analogie zwischen dem *Methenylamidophenylmercaptan* und dem *Chinolin* aufmerksam. Auf die dort niedergelegten Beobachtungen über das *Cyanin* der *Amidophenylmercaptanbasen* sei hiermit verwiesen. Ferner beschrieb Derselbe[2]) einige Abkömmlinge der *Amidonaphtylmercaptane*[3]). — *Benzenyl-α-naphtylmercaptan*, $C_{10}H_6{=}[-N{=}, -S-]{\equiv}C-C_6H_5$, entsteht beim zweistündigen Erhitzen von *α-Naphtylbenzamid*[4]) (2 Gew.-Thln.) mit Schwefel (1 Gew.-Thl.) unter Entwickelung von Wasserdampf und Schwefelwasserstoff. Der erhaltene Harzkuchen wird mit rauchender Salzsäure ausgezogen, der sich ausscheidende, gelbliche Krystallbrei aus heifsem Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisirt. Man entfernt die zunächst ausfallenden gelben Krystalle und erhält aus dem Filtrate auf Zusatz von mehr Wasser die reine Benzenylverbindung in weifsen, büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 100 bis 101°, welche bei hoher Temperatur ohne Zersetzung flüchtig sind. Durch Schmelzen mit Alkali wird die Verbindung in Benzoësäure und Amido-α-naphtylmercaptan gespalten. — *Methenylamido-α-naphtylmercaptan*, $C_{10}H_6{=}[-N{=}, -S-]{\equiv}CH$, kann in geringer Menge bei der Einwirkung von Schwefel auf *α-Naphtylformamid* erhalten werden; es destillirt als eine

---

[1]) Ber. 1887, 2262. — [2]) Ber. 1887, 1798; Berl. Akad. Ber. 1887, 437. — [3]) Vgl. P. Jacobson, diesen JB., S. 1295. — [4]) Chem. News 8, 324 (Church); JB. f. 1875, 693.

in Wasser unlösliche, ölige Flüssigkeit, wenn Wasserdampf durch die concentrirte, salzsaure Lösung des bei der Reaction erhaltenen Destillates geleitet wird. — Erhitzt man *α-Naphtylacetamid* drei Stunden lang mit Schwefel, so enthält das Destillat aufser Naphtylamin und Naphtylacetamid das *Aethenylamido-α-naphtylmercaptan*, $C_{10}H_6$=[–N=, –S–]≡C–CH_3, welches ganz der Methenylbase gleicht und durch Wasserdampf dem angesäuerten Destillate entzogen werden kann. Das *Platinsalz* der Aethenylbase krystallisirt in Nadeln. Der nicht destillirende Theil des ursprünglichen Reactionsproductes enthält viel *Oxalylamido-α-naphtylmercaptan*, $C_{10}H_6$=[–N=, –S–]≡C–C≡[=N–, –S–]=$C_{10}H_6$, welches, nach Entfernung anderer Nebenproducte durch siedenden Alkohol, mittelst Sublimation des Rückstandes im Luftstrome — jedoch in sehr geringer Menge — gewonnen werden kann. Die reine Oxalylverbindung besteht aus goldgelben Blättchen, welche weit über 300° schmelzen und sich in den üblichen Lösungsmitteln kaum oder gar nicht lösen; jedoch aus Nitrobenzol umkrystallisirt werden können. Schwefelsäure löst den Körper mit rother Farbe, Wasser fällt aus dieser Lösung die ursprüngliche Verbindung in amorphen, gelben Flocken aus. — *Monoamido-α-naphtylmercaptan*, $C_{10}H_6(NH_2, SH)$, kann durch Schmelzen von 1 Gew.-Thl. Oxalylamido-α-naphtylmercaptan mit 3 Gew.-Thln. Kalihydrat erhalten werden. Beim Auflösen der oxalsäurehaltigen Schmelze in Wasser geht ein Theil des gelösten Mercaptans in *Amido-α-naphtyldisulfid*, ein goldgelbes, in Alkohol und Aether fast unlösliches Pulver, über. Das Amido-α-naphtylmercaptan läfst sich, obschon mit Disulfid verunreinigt, der mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Schmelze durch Ausschütteln mit Aether entziehen. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibt es als ein schmieriges Oel. — Ebenso wie die beschriebenen Derivate des α-Naphtylamins wurden auch diejenigen des β-Naphtylamins dargestellt. Das *Benzenylamido-β-naphtylmercaptan*, aus *β-Naphtylbenzamid*[1]) und Schwefel gewonnen, krystallisirt aus Salzsäure in verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 107°, deren alkoholische

---

[1]) JB. f. 1881, 476; f. 1885, 914.

Lösung grünlich fluorescirt. Durch Einwirkung von Schwefel auf *β-Naphtylacetamid*[1]) bildet sich das *Oxalylamido-β-naphtylmercaptan*, gelbe, in Nitrobenzol lösliche Krystallblättchen, welche beim Schmelzen mit Kalihydrat in Oxalsäure und *Amido-β-naphtylmercaptan* gespalten werden. Letztere Verbindung, ein gelbes Oel, oxydirt sich an der Luft schnell zu reinem Disulfid. — Alle vorstehend beschriebenen Naphtylverbindungen bilden sich schwerer, wie die entsprechenden Phenylverbindungen (siehe die vorstehenden Referate) und sind weniger gut charakterisirt, wie diese.

V. Merz und C. Ris[2]) liefsen *Brenzkatechin* und *Aethylendiaminhydrat*[3]) im geschlossenen Rohre bei 200 bis 210° auf einander einwirken. Es bildete sich hierbei *Aethylen-o-phenylendiamin*, $C_6H_4=(NH)_2=C_2H_4$, welches aus warmem Wasser oder warmem Aether in weifsen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 96,5 bis 97° und dem Siedepunkt 288,5 bis 289,5° krystallisirt. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform ist es leicht löslich, schwer dagegen in kaltem Wasser und Petroleumäther. Sehr verdünnte, wässerige Lösungen des Körpers werden durch Eisenchlorid schön blau, stärkere Lösungen violett gefärbt. Aehnlich wirkt Ferricyankalium. In Säuren löst sich das Aethylenphenylendiamin unter Bildung krystallinischer Salze auf. Das *oxalsaure Salz*, $(C_8H_{10}N_2)_2 . H_2C_2O_4$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln oder Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind und bei etwa 184° unter Zersetzung schmelzen. Das *pikrinsaure Salz*, $(C_8H_{10}N_2)_3 . 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet einen gelben, krystallinischen Niederschlag und schmilzt etwas oberhalb 120° unter Zersetzung, welche übrigens schon bei etwa 100° beginnt. Durch Oxydation mittelst Ferricyankalium in alkalischer Lösung läfst sich das Aethylenphenylendiamin in *Chinoxalin*, $C_6H_4=N_2=C_2H_2$[4]), überführen, welches dem Reactionsproducte durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden kann. Das nach dem

---

[1]) JB. f. 1881, 476. — [2]) Ber. 1887, 1190. — [3]) Vgl. die Untersuchung derselben Autoren über das Verhalten des Brenzcatechins gegen o-Toluylen- und o-Phenylendiamin, JB. f. 1886, 1066 und 1072. — [4]) Vgl. JB. f. 1884, 1383 (Hinsberg).

Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel erstarrt krystallinisch und wird durch Destillation in einer Wasserstoffatmosphäre gereinigt. Man gewinnt so das Chinoxalin als einen langnadeligen, chinolinartig riechenden Körper vom Schmelzpunkt 27,5° und dem Siedepunkt 225 bis 226°. Das *chlorwasserstoffsaure Chinoxalin-Platinchlorid*, $(C_8H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$, krystallisirt in feinen, gelben Nadeln. — Die Ausbeute an Chinoxalin beträgt 64,4 Proc. der theoretischen Menge. Behandelt man eine kochende, alkoholische Lösung von *Chinoxalin* mit einem grofsen Ueberschusse von Natrium (dem Achtfachen der theoretischen Menge), so wird das Chinoxalin wieder zu Aethylenphenylendiamin reducirt, aufserdem bildet sich eine Reihe bis jetzt nicht untersuchter Körper als Nebenproducte.

W. Fahrion[1]) veröffentlichte Beiträge zur Kenntnifs des *Carvacrols*[2]) und des *Carvols*[3]). Carvacrol, der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei 100° unterworfen, lieferte nach Aufnahme des Reactionsproductes mit Wasser und vorsichtigem Eindampfen dieser Lösung eine *Carvacrolmonosulfosäure*, $C_{10}H_{12}=[-OH,-SO_3H].2H_2O$, welche in Alkohol und Aether leicht löslich ist, in farblosen, langen, monoklinen Nadeln krystallisirt und unter Zersetzung bei 65 bis 69° schmilzt. Dieselbe Sulfosäure entsteht auch beim Sulfuriren von Carvol, welches durch die Einwirkung der Schwefelsäure zunächst in Carvacrol übergeführt wird. Das *carvacrolmonosulfosaure Baryum*, $(C_{10}H_{12}OHSO_3)_2Ba.5H_2O$, krystallisirt in schönen, weifsen, glatten Nadeln, welche sich bei etwa 90° zersetzen. Das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_{12}OHSO_3)_2Ca.6H_2O$, bildet feine, glänzende Nadeln, das *Bleisalz*, $(C_{10}H_{12}OHSO_3)_2Pb.5H_2O$, gelblich gefärbte Nadeln, welche sich bei 100° zersetzen. Das *Kalium-* und das *Natriumsalz*, $C_{10}H_{12}OHSO_3K.H_2O$, resp. $C_{10}H_{12}OHSO_3Na.H_2O$, feine, weifse Nadeln, sind bei 100° beständig. Das *Carvacrolsulfosäurechlorid*, $C_{10}H_{12}=[OH,-SO_2Cl]$, stellt ein dickes, rothes, nicht krystallisirbares Oel dar, welches sich nicht unzersetzt destilliren läfst. Das *Carvacrolsulfosäureamid*, $C_{10}H_{12}$

---

[1]) Dissertation, Freiburg 1887. — [2]) JB. f. 1873, 430 f.; f. 1878, 639, 809; f. 1886, 1256. — [3]) JB. f. 1873, 430 f.; f. 1876, 455 f.; f. 1886, 1256.

$=[-OH, -SO_2NH_2]$, ist eine braune, in Aether und Benzol unlösliche Masse. Was die Stellung der Sulfogruppe in der Carvacrolsulfosäure betrifft, so ist dieselbe in die „Parastellung" zur Hydroxylgruppe eingetreten, da die Carvacrolmonosulfosäure bei der Oxydation *Thymochinon* (Schmelzpunkt 45 bis 46°) liefert.

Derselbe unterwarf ferner das *Schwefelwasserstoff-Carvol*, $(C_{10}H_{14}O)_2 . H_2S$, der Oxydation mittelst Salpetersäure und erhielt hierbei ein eigenthümlich riechendes Oel, welches sich in Natronlauge mit rother Farbe löste und wahrscheinlich eine *Dioxyterephtalsäure*, $C_6H_2(OH)_2(COOH)_2$, war.

P. Tönnies [1]) veröffentlichte, unter Bezugnahme auf Seine früheren Untersuchungen über die Einwirkung von salpetriger Säure und von Nitrosylchlorid auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe [2]), eine Abhandlung: *„Einwirkung von salpetriger Säure auf Anethol"*, welche indessen nur als vorläufige Mittheilung, veranlafst durch eine Arbeit von Wallach [3]), zu betrachten ist. Die zahlreichen, von Tönnies neu dargestellten Körper sind von Ihm gröfstentheils nicht benannt, und da aufserdem eine baldige ausführliche Beschreibung der erhaltenen Resultate in Aussicht gestellt ist, so sei als Hauptergebnifs der Untersuchung nur Folgendes angeführt. Das Additionsproduct von Anethol und *salpetriger Säure*, $C_6H_4=[-OCH_3, -C_3H_5(N_2O_3)]$, geht bei vorsichtiger Reduction in eine Basis, das *Oxyamidohydroanethol*, $C_6H_4 =[-OCH_3, -C_3H_5(NH_2)(OH)]$, diese wieder durch Einwirkung von salpetriger Säure in einen schön krystallisirenden Alkohol, das *Dioxyhydroanethol*, $C_6H_4=[-OCH_3, -CH(OH)CH(OH)CH_3]$, über. Dem oben erwähnten Additionsproducte kommt die Constitutionsformel einer *Isonitrosoverbindung* $C_6H_4=[-OCH_3, -C(NOH)C(ONO) HCH_3]$ zu, Acetylchlorid verwandelt diesen Körper in ein *Acetal*, welches, im luftleeren Raume destillirt, in Essigsäure und ein zu prächtigen Nadeln erstarrendes *Oel* von der Zusammensetzung $C_6H_4=[-OCH_3, -C(NOH)COCH_3]$ zerfällt. Aus diesem Isonitrosoketon entstehen bei der Reduction zwei neue Verbindungen, eine

---

1) Ber. 1887, 2982. — 2) JB. f. 1878, 329; f. 1879, 319. — 3) Dieser JB. S. 763 ff.: Nitrosate und Nitrosite von Kohlenwasserstoffen.

Ketonbase, $C_6H_4=[-OCH_3, -CH(NH_2)COCH_3]$, und aus dieser letzteren durch Ammoniakabspaltung das *Keton*, $C_6H_4=[-OCH_3, -CH_2COCH_3]$, ein angenehm riechendes Oel vom Siedepunkt 264°. Das Isonitrosoketon bildet sich auch, wenn man das Additionsproduct von Anethol und salpetriger Säure mit alkoholischer Kalilauge behandelt, nach der Gleichung $C_6H_4=[-OCH_3, -C(NOH)CH(ONO)CH_3] = C_6H_4=[-OCH_3, -C(NOH)COCH_3] + NOH$; ferner: $2NOH = N_2O + H_2O$. — Diese Umlagerung der Salpetrigsäureäthergruppe in Stickoxydul und die Ketongruppe erleidet das Additionsproduct auch bei vielen anderen Reactionen, so beim Behandeln desselben mit Salzsäure oder mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure. Kocht man das Additionsproduct mit Wasser, so erhält man eine schön krystallisirende *Verbindung* von der Formel $C_6H_4=[-OCH_3, -C=(=N_2O_2=)=CCH_3]$. — Aus dem Additionsproducte von *Styrol* und *salpetriger Säure*, $C_6H_5-C_2H_3N_2O_3$, entsteht bei der Reduction eine *Basis* $C_6H_5-C_2H_3(NH_2, OH)$. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf dieses *Styroladditionsproduct* erhält man unter Entwickelung von Stickoxydul *Phenylnitroäthylen*, $C_6H_5C_2H_2NO_2$; Anilin führt das Styroladditionsproduct in eine neue Basis über, welcher wahrscheinlich die Constitution $C_6H_5-C\equiv[=NOH, -CH(OH, NHC_6H_5)]$ zukommt, und welche durch Salzsäure in Benzaldehyd, Benzonitril und Anilin gespalten wird.

Die Abhandlung von A. Peratoner[1]) über die Oxydation der *Methyläther* des *Mono-* und *Dibrom-o-isopropylphenols* ist im Auszuge auch in eine andere Zeitschrift[2]) übergegangen.

A. Emmert[3]) stellte zwei neue *Dioxynaphtaline* dar. — Zur Gewinnung des *ββ-Dioxynaphtalins*, $C_{10}H_6(OH)_2$, schmilzt man das neutrale Natriumsalz der Schäffer'schen *β-Naphtolsulfosäure*[4]) mit Aetzkali, löst die Schmelze in Wasser, säuert mit Salzsäure an und zieht mit Aether aus. Nach Entfernung des letzteren hinterbleibt der neue Körper als eine braunrothe, krystallinische Masse, welche, durch Umkrystallisiren aus heifsem

1) JB. f. 1886, 1254 f. — 2) Ber. (Ausz.) 1887, 210. — 3) Ann. Chem. 241, 368. — 4) JB. f. 1869, 489.

Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, in schwach röthlich gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 215 bis 216° übergeht. Das ββ-Dioxynaphtalin löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser und giebt mit Eisenchlorid einen gelblichweifsen Niederschlag. Der *ββ-Dioxynaphtalin-Diäthyläther*, $C_{10}H_6(OC_2H_5)_2$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in seidenglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 162°, das *ββ-Dioxynaphtalin-Diacetat*, $C_{10}H_6(OC_2H_3O)_2$, scheidet sich beim Kochen von ββ-Dioxynaphtalin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in glänzenden, bei 175° schmelzenden Blättchen aus. — Als das Dinatriumsalz der Bayer'schen *β-Naphtol-α-sulfosäure* [1]) mit Aetzkali geschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgenommen und rauchende Salzsäure zugesetzt wurde, entstand ein dicker, dunkelbrauner, aus Chlorkalium und organischen Substanzen bestehender Krystallbrei. Derselbe wurde abgeprefst, mit siedendem Benzol ausgezogen, das Lösungsmittel gröfstentheils abdestillirt, der Rest desselben im Vacuum verdunstet und der hinterbleibende gelblich-krystallinische Rückstand aus siedendem Benzol wiederholt umkrystallisirt. Das so erhaltene *βα-Dioxynaphtalin*, $C_{10}H_6(OH)_2$, krystallisirt in weifsen, bei 178° schmelzenden Nädelchen; es löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Benzol und Wasser. Die Lösungen färben sich an der Luft schnell braun; Eisenchlorid erzeugt in denselben einen tief dunkelblauen Niederschlag. Der *βα-Dioxynaphtalin-Diäthyläther*, $C_{10}H_6(OC_2H_5)_2$, krystallisirt aus Aether in Nadeln und Prismen vom Schmelzpunkt 67°, welche in Wasser und Eisessig fast unlöslich, in den anderen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Das *βα-Dioxynaphtalin-Diacetat*, $C_{10}H_6(OC_2H_3O)_2$, scheidet sich aus Benzol in rhombischen, bei 108° schmelzenden Tafeln ab.

Im Anschlufs an frühere Untersuchungen fand Th. Zincke [2]), dafs bei der Einwirkung von Chlor auf einige Phenole in essigsaurer Lösung die Bildung *gechlorter Ketone* stattfindet. So wurde aus *α-Naphtol* und Chlor in essigsaurer Lösung ein aus heifser Essigsäure in farblosen, rechtwinkligen Tafeln vom Schmelz-

---

[1]) JB. f. 1882, 1489. — [2]) Ber. 1887, 2058.

punkt 156 bis 157° krystallisirender Körper, das *Chlorid* des *Dichlor-β-naphtochinons*, C_6H_4=[–CO–CCl_2–CCl=CCl–], erhalten. Dasselbe läfst sich in Verbindungen überführen, welche bis jetzt nur aus dem Dichlor-β-naphtochinon dargestellt wurden, es lassen sich aber auch Derivate des α-Naphtochinons aus dieser Verbindung gewinnen. Zur Darstellung von β-Naphtochinonabkömmlingen wird das Tetrachlorid unter Zusatz von Alkohol in concentrirtem Alkali gelöst. Aus der Lösung läfst sich alsdann die *Phenylendichloracetylenglycolsäure*, C_6H_4=[–C(OH, COOH)–CCl =CCl–], isoliren. Durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf die heifse, alkoholische, mit etwas Wasser versetzte Lösung des Ketonchlorids und Zusetzen von Säure läfst sich die Abscheidung eines in orangefarbenen Nadeln krystallisirenden Körpers vom Schmelzpunkte 146° bewirken. Diese Verbindung, wahrscheinlich ein *Oxyderivat* des *Ketonchlorids*, liefert nach dem Erwärmen mit verdünntem Alkali und Fällen mit Säure das *Monochloroxy-α-naphtochinon*, C_6H_4=[–CO–C(OH)=CCl–CO–], vom Schmelzpunkt 245°. Die Einwirkung von Chlor auf β-Naphtol in essigsaurer Lösung führte zur Bildung eines in breiten, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 85° krystallisirenden Ketonchlorids, welches in alkoholischer oder eisessigsaurer Lösung rasch verharzt, dagegen aus Benzol und Benzin in kleinen, glänzenden Blättchen erhalten werden kann. Dieselben schmelzen bei 100° zu einer trüben Flüssigkeit, welche gegen 140° klar wird. Diese Verbindung, welche beim Behandeln mit Alkali nur schwarze, harzige Producte liefert, reagirt mit kohlensaurem Natrium in wässerig - alkoholischer Lösung unter Abscheidung eines gut charakterisirten Körpers, welcher, aus Eisessig oder Benzol umkrystallisirt, in dicken, glänzenden, rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 174° gewonnen werden kann und in vielen Beziehungen dem *Monochlor-β-naphtochinon* gleicht.

Th. Zincke und C. Gerland[1]) erhielten beim Bromiren des salzsauren *Diamido-α-naphtols* in essigsaurer Lösung zunächst

[1]) Ber. 1887, 1510, 3216; C. Gerland, Einwirkung von Brom auf Diamido-α-naphtol, Dissertation, Marburg 1887; Sonderabdruck aus der Chemikerzeitung.

salzs. *Monobromamido-α-naphtochinonimid*, $C_{10}H_4(-O-NH-_{[\alpha]}, NH_2, Br_{[\beta]}).HCl$, aus welchem sich durch concentrirtes Ammoniak die freie Base als eine intensiv gelb gefärbte Verbindung vom Schmelzpunkt 200,5° gewinnen liefs. Von den Salzen dieser einsäurigen Base sind besonders die der Halogenwasserstoffsäuren, welche mit 2 Mol. Krystallwasser in rothen Nadeln krystallisiren, sehr beständig. Beim Abspalten von 1 Mol. Ammoniak entstehen aus dem Bromamidonaphtochinonimid zwei Isomere, und zwar bildet sich durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure *Monobromamido-α-naphtochinon*, $C_{10}H_4(O_{2[\alpha]})(NH_2, Br_{[\beta]})$, welches aus verdünntem Alkohol in seidenglänzenden, orange gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 205° krystallisirt, während durch Einwirkung von Alkali *Monobromoxy-α-naphtochinonimid*, $C_{10}H_4(-O-NH-_{[\alpha]}, OH, Br_{[\beta]})$, gewonnen wird, welches tief braunrothe, bei etwa 265° schmelzende Nadeln darstellt. Beide Isomere geben durch weitere Einwirkung von Alkali das gleiche Endproduct, nämlich *Monobromoxy-α-naphtochinon*, $C_{10}H_4(O_{2[\alpha]})(OH, Br_{[\beta]})$, welches aus Essigsäure oder Alkohol in gelben, bei 196,5° schmelzenden Nadeln krystallisirt und mit der zuerst von Diehl und Merz [1]) und später von Baltzer [2]) beschriebenen Bromnaphtalinsäure identisch ist. — Die vier aus dem Diamido-α-naphtol erhaltenen Verbindungen wurden unter verschiedenen Bedingungen bromirt. Sowohl das Bromamidonaphtochinonimid, als auch das Bromoxy-α-naphtochinonimid lieferten hierbei unter Sprengung des einen Benzolringes das *Tribromid*, $C_{10}H_6Br_3NO_3$, vom Schmelzpunkt 213°, und das *Dibromid*, $C_9H_4Br_2O_2$, vom Schmelzpunkt 176°, Körper, welche mit Alkalien Bromoform abspalten und schon durch Kronfeld [3]) erhalten wurden. In geringer Menge bildete sich eine bromhaltige, bei 130° schmelzende Verbindung, welche von Natronlauge in der Kälte nicht angegriffen wurde. Bromamidonaphtochinon und Bromoxynaphtochinon lieferten bei der Einwirkung von Brom vier verschiedene Bromverbindungen, von welchen ein *Dibromid*, $C_{10}H_6Br_2O_4$, die Hauptmenge bildete. Von den drei anderen war eins das schon bekannte Dibromid, $C_9H_4Br_2O_2$, vom

---

1) JB. f. 1878, 654. — 2) JB. f. 1881, 648. — 3) JB. f. 1884, 1068.

Schmelzpunkt 176°. Das *Dibromid*, $C_{10}H_6Br_2O_4$, wird am besten aus einem Gemische von Essigsäure mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,2 umkrystallisirt; es bildet schöne, mattweifse Nadeln, welche bei 114 bis 115° unter Zersetzung schmelzen und in Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich sind. In Alkalien löst sich die Verbindung mit gelblicher Farbe [1]), ohne dafs Bromoformgeruch auftritt. Beim Kochen mit Wasser spaltet dieser Körper leicht Kohlensäure und Bromwasserstoff ab, unter Abscheidung eines Gemenges vom Bromoxy-α-naphtochinon (Schmelzpunkt 196,5°) und dem Kronfeld'schen *Dibromid* (l. c.), $C_9H_4Br_2O_2$ (Schmelzpunkt 176°). Das dem Dibromid, $C_{10}H_6Br_2O_4$, entsprechende *Dichlorid*, $C_{10}H_6Cl_2O_4$, läfst sich durch Einleiten von Chlor in die kalte, essigsaure Lösung des Chloroxy-α-naphtochinons, ebenso das entsprechende *Chlorobromid*, $C_{10}H_6ClBrO_4$, aus Bromoxy-α-naphtochinon durch Behandeln mit Chlor in essigsaurer Lösung gewinnen. Erstere Verbindung krystallisirt aus Benzol-Benzin in dicken, weifsen, bei 105° schmelzenden Nadeln, letztere ebenfalls in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 104 bis 105°. — Aus dem *Dibromid*, $C_9H_4Br_2O_2$, entsteht bei der Einwirkung von Alkali aufser Bromoform hauptsächlich *Phtalsäure*. — Ob dem *Tribromid*, $C_{10}H_6Br_3NO_3$, in der That die Structurformel C_6H_4=[–COCBr$_3$, –C(NH)COOH] zukommt, mufs durch weitere Untersuchungen näher festgestellt werden. Die Constitution des *Dibromderivates*, $C_{10}H_6Br_2O_4$, wird durch die Structurformel C_6H_4=[–CO–C(OH)$_2$–CO–CBr$_2$] zum Ausdrucke gebracht. Der Körper leitet sich also von einem Hydronaphtalin ab und kann als *Dibromtriketohydronaphtalinhydrat* [2]) bezeichnet werden. Das *Dibromid*, $C_9H_4Br_2O_2$, ist als *Dibrom-p-diketohydrindonaphten*, C_6H_4=(CO)$_2$=CBr$_2$, aufzufassen.

B. Heymann und W. Königs [3]) brachten Ihre Untersuchungen [4]) über die Oxydation von *Homologen* der *Phenole*

---

[1]) Nach Angabe der Dissertation (S. 52) mit tiefrother Farbe. — [2]) Für Verbindungen, welche die Gruppe C(OH)$_2$ enthalten, wird von Zincke und Gerland der Name „*Ketohydrate*" vorgeschlagen. — [3]) Ber. 1887, 2390. — [4]) JB. f. 1886, 1260.

zum Abschlusse. — Die Identität der durch Reduction von Propenylsalicylsäure erhaltenen Säure mit *Isooxycuminsäure*[1]) wurde durch weitere Versuche endgültig festgestellt. — Von den Salzen der *Isopropenylsalicylsäure*[2]) seien erwähnt: das *neutrale Silbersalz*, $(C_{10}H_9O_3Ag)_x$, ein dicker, weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, und das *neutrale Kupfersalz*, $[(C_{10}H_9O_3)_2Cu . 1^1/_4 H_2O]_x$, ein schmutziggelber, flockiger Niederschlag, welcher nach kurzer Zeit rein grün und krystallinisch wird. — Zur Gewinnung des *monothymohydrochinondiphosphorsauren Kaliums*, $C_6H_2{\equiv}[-CH_{3[1]}, =(OPO_3K_2)_{2[2,5]}, -CH_2-CH_2-CH_{3[4]}]$, wurde *Thymochinon*[3]) durch schweflige Säure in *Thymohydrochinon* übergeführt, letzteres mit überschüssigem Phosphoroxychlorid gekocht, das hiervon unzersetzt Gebliebene abdestillirt, der Rückstand abgekühlt, mit Wasser versetzt und in kohlensaurem Kalium gelöst. Die so erhaltene Lösung des Aethersalzes wurde mit Aetzkali versetzt, mit Kaliumpermanganatlösung unter Kochen oxydirt, das vom Braunstein abfiltrirte Oxydationsproduct mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und gekocht, um die Phosphorsäure abzuspalten. Es liefs sich so eine kleine Menge einer Säure gewinnen, welche mit der Hermann'schen *Chinonhydrodicarbonsäure*[4]) und der von Baeyer'schen *p-Dioxyterephtalsäure*, $C_6H_2{\equiv}[=(COOH)_{2[1,4]}, =(OH)_{2[2,5]}]$[5]), vollständig identisch ist. Der aus dieser Säure dargestellte *Dioxyterephtalsäure-Diäthyläther* konnte durch Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure nach v. Baeyer's Methode[6]) in *Succinylobernsteinsäureester* übergeführt werden. Dieselbe *Dioxyterephtalsäure* bildete sich in gröfserer Menge bei der Oxydation von *mono-p-xylohydrochinondiphosphorsaurem Kalium*, $C_6H_2{\equiv}[=(CH_3)_{2[1,4]}, =(OPO_3K_2)_{2[2,5]}]$, mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung. Zur Darstellung dieses Salzes wurde Pseudocumidin[7]) durch Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure nach dem Verfahren von Carstanjen[8]) in *p-Xylochinon*[9]), dieses wiederum durch Zinkstaub und Essigsäure in *Xylohydro-*

---

[1]) JB. f. 1878, 809; f. 1886, 1263. — [2]) JB. f. 1886, 1263. — [3]) JB. f. 1871, 537; f. 1877, 646, 648. —, [4]) JB. f. 1882, 895. — [5]) JB. f. 1886, 1393. — [6]) JB. f. 1886, 1394. — [7]) JB. f. 1884, 721. — [8]) JB. f. 1881, 641. — [9]) Nölting und Baumann, JB. f. 1885, 1660.

chinon übergeführt. Die Umwandlung des Xylohydrochinons in das erwähnte Aethersalz durch Phosphoroxychlorid geschah in üblicher Weise. — Durch diese Untersuchung wird also die Identität der *Chinonhydrodicarbonsäure* mit *p-Dioxyterephtalsäure* abermals [1]) bewiesen.

C. Liebermann und A. Gimbel [2]) gaben eine bequeme Darstellungsweise des *Anthranols* [3]) und des *Dianthryls* [4]) an. Zur Gewinnung des *Anthranols*, $C_6H_4=[CH-C(OH)]=C_6H_4$, wurden 10 g Anthrachinon mit etwa 500 g Eisessig zum Sieden erhitzt und mit 25 g granulirtem Zinn versetzt. Man fügt wiederholt kleine Mengen rauchender Salzsäure hinzu, bis keine Dunkelfärbung mehr eintritt und fällt nach 15 Minuten das entstandene Anthranol durch Eingiefsen in salzsäurehaltiges Wasser aus. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig ist die Verbindung, von welcher man derart über 80 Proc. der theoretischen Menge erhält, vollständig rein. — Durch weitergehende Reduction liefs sich das Anthranol in *Dianthryl*, $C_{28}H_{18}$, überführen. Zu dem Zwecke wurden 10 g Anthrachinon mit Eisessig zum Sieden erhitzt, 40 g Zinn und rauchende Salzsäure (die Hälfte vom Gewichte des angewandten Eisessigs) zugefügt. Nach einstündigem Sieden wurde die Masse auf ein Filter gebracht, mit säurehaltigem Wasser ausgewaschen und aus Toluol umkrystallisirt. Das Dianthryl bildet schwach gelblich gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 300°; die Ausbeute beträgt etwa 60 Proc. vom angewandten Anthrachinon. Mit Brom (2 Mol.) reagirt das Dianthryl (1 Mol.) in Schwefelkohlenstofflösung unter Bildung von *Dibromdianthryl*, $C_{28}H_{16}Br_2$, honiggelben Säulen, deren Schmelzpunkt weit über 300° liegt.

Fr. Goldmann [5]) veröffentlichte einige Versuche über die Einwirkung von Brom auf *Anthranol*. Läfst man einen Ueberschufs von Brom (etwas mehr wie 2 Mol.) auf die Lösung von Anthranol in Schwefelkohlenstoff einwirken, so bildet sich unter lebhafter Entwickelung von Bromwasserstoff *Anthrachinonbromid*,

---

[1]) Vgl. JB. f. 1886, 1393. — [2]) Ber. 1887, 1854. — [3]) JB. f. 1876, 431. — [4]) JB. f. 1885, 1653 (Dianthranyl). — [5]) Ber. 1887, 2436.

$C_6H_4=[-CO-, -CBr_2-]=C_6H_4$, schöne, große, anscheinend rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 157°. Die Verbindung ist ziemlich leicht zersetzlich und wird beim Kochen mit Eisessig glatt in Anthrachinon übergeführt. Dagegen entsteht beim Zusatz von nur 1 Mol. Brom zu einer Lösung von Anthranol in Schwefelkohlenstoff das *Monobromanthranol*, $C_6H_4=[-C(OH)-, -CBr-]=C_6H_4$, welches sich in feinen, durchsichtigen Täfelchen abscheidet, sich aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von etwas Ligroïn umkrystallisiren läſst und zwischen 148 und 151° schmilzt. Beim Behandeln der Verbindung mit alkoholischem Kali in der Kälte entsteht ein schön orangegelbes Salz, welches durch längeres Kochen mit Eisessig und Chromsäure ebenfalls in Anthrachinon übergeführt wird.

B. Rizza und A. Butlerow [1]) haben Ihre Untersuchungen über das *Asaron* [2]) weiter fortgesetzt und mit demselben Oxydationsversuche vorgenommen. Die Oxydation des Asarons lieſs sich in essigsaurer Lösung mit saurem chromsaurem Kalium, besser aber in wässeriger Lösung mit übermangansaurem Kalium durchführen. — Asaron (12 g) wurde in concentrirter Essigsäure (40 g) gelöst, mit Kaliumdichromat (6 g) versetzt, die Mischung bis zum Grünwerden erhitzt, abgekühlt und mit Wasser verdünnt. Es schieden sich eine rothbraune, harzige, chromhaltige Masse und lange, seidenglänzende Krystalle von der Formel $C_{10}H_{12}O_4$ ab, welche letztere neutral reagirten, sich in heiſsem Wasser, Aether, Ligroïn und Benzol leicht, in kaltem Wasser schwer lösten, bei 114° schmolzen und bei 100° sublimirten. — Ferner wurde Asaron (10 g) in Wasser (450 g) gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und eine solche von übermangansaurem Kalium (40 g) in Wasser (750 g) tropfenweise zugesetzt. Die schlieſslich farblose Lösung wurde aufgekocht, filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine weiſse Krystallmasse, für welche, nachdem dieselbe aus heiſsem Wasser umkrystallisirt worden war, ebenfalls die Formel $C_{10}H_{12}O_4$

---

[1]) Chem. Centr. 1887, 453 (Ausz.); Ber. (Ausz.) 1887, 222; N. Petersb. Acad. Bull. 31, 496. — [2]) JB. f. 1884, 1442; vgl. auch Staats, daselbst.

sich ergab. Aus der mit Aether ausgeschüttelten wässerigen Flüssigkeit liefs sich nach dem Eindampfen derselben zur Trockne, Ansäuern mit Salzsäure und Ausziehen mit heifsem Alkohol eine Säure gewinnen, welche sich beim Eindampfen der alkoholischen Lösung in Form nadelförmiger Krystalle abschied. Aufser diesen beiden Oxydationsproducten konnte noch die Bildung von *Kohlensäure*, *Essigsäure* und *Oxalsäure* nachgewiesen werden. In gröfserer Menge, wie bei dem eben angegebenen Verfahren, entsteht das neutrale Reactionsproduct $C_{10}H_{12}O_4$, wenn man 5 g Asaron pulverisirt, mit 7,5 g gepulvertem, übermangansaurem Kalium mischt und das Ganze allmählich in heifses Wasser (750 g) einträgt. Der *Säure* kommt die Formel $C_{10}H_{12}O_5$ zu, sie schmilzt bei 143°, siedet gegen 300°, löst sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser, sowie in Benzol, Ligroïn und Alkohol, zersetzt kohlensaure Salze und verharzt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure. Das neutrale Oxydationsproduct $C_{10}H_{12}O_4$ ist als der *Aldehyd* dieser Säure aufzufassen, da sich aus demselben durch Oxydation mit Kaliumpermanganat die Säure erhalten läfst. Durch Behandlung mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium nach E. Fischer[1]) lieferte der Körper $C_{10}H_{12}O_4$ nach der Gleichung $C_{10}H_{12}O_4 + C_6H_8N_2 = H_2O + C_{16}H_{18}O_3N_2$ eine *Phenylhydrazinverbindung*, welche in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 120 bis 121° krystallisirt. Ferner wird das neutrale Oxydationsproduct von einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium aufgenommen. Die drei Methoxylgruppen des Asarons sind sowohl in dem Aldehyde, wie in der Säure enthalten, da beide Verbindungen beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure, bezw. Chlorwasserstoffsäure, Methyljodid bezw. Methylchlorid liefern. Destillirt man die Säure (5 g) mit frisch gelöschtem Kalk (20 g), so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure ein schweres *Oel* von der Formel $C_9H_{10}O_3$, welches bei 245 bis 247° siedet, in einer Kältemischung nicht erstarrt, angenehm aromatisch riecht und stark brennend schmeckt. Nach der Menge des Methyljodids, welches sich beim Erhitzen

---

[1]) JB. f. 1884, 1623.

dieses Oeles mit Jodwasserstoffsäure auf 150° bildet, mufs dasselbe der *Trimethyläther* eines *dreiatomigen Phenols*, $C_6H_3(OCH_3)_3$, sein. Dafs das Asaron einen aromatischen Kern enthält, geht ferner daraus hervor, dafs Salpetersäure, durch welche die beim Erhitzen eines Gemenges von Asaron (5 g) mit Zinkstaub (100 g) entstehenden Producte geleitet werden, nach Beendigung des Versuches *Nitrobenzol* enthält. Dem *Asaron* und den durch Oxydation aus demselben entstehenden Producten kommen nach Rizza und Butlerow folgende Formeln zu: $C_6H_2{\equiv}[{\equiv}(OCH_3)_3, -CH{=}CH{-}CH_3]$ (*Asaron*, ein tetrasubstituirtes Benzol); $C_6H_2{\equiv}[{\equiv}(OCH_3)_3, -COH]$ (*Aldehyd*, $C_{10}H_{12}O_4$); $C_6H_2{\equiv}[{\equiv}(OCH_3)_3, -COOH]$ (*Säure*, $C_{10}H_{12}O_5$). Als die aus dem Asaron entstehende Säure mit Wasser auf 150° erwärmt wurde, entstanden Methylchlorid, Kohlensäure und eine braunrothe Flüssigkeit. Letzterer konnte mittelst Aether eine Substanz entzogen werden, welche, im Kohlensäurestrome sublimirt und dann aus heifsem Wasser umkrystallisirt, glänzende, weifse, gegen 250° schmelzende Nadeln vorstellt. Der Verbindung kommt die Formel $C_{12}H_8O_4$ zu, sie ist wahrscheinlich durch Wasserabspaltung und Condensation aus einem phenolartigen Zwischenproducte entstanden: $2C_6H_3(OH)_3 - 2H_2O = C_{12}H_8O_4$. Dieses Anhydrid löst sich in Schwefelsäure mit blauer, in Salpetersäure mit grüner Farbe; seine wässerige Lösung, welche an der Luft grünlich wird und durch Alkalien gebräunt wird, färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid schwarz.

W. Bott [1]) untersuchte eingehend die drei isomeren *Pyrokresole* [2]), welche als Nebenproducte bei der Darstellung von Phenol und Kresol aus Steinkohlentheer erhalten werden. Man gewinnt dieselben in kleinen Mengen als ölige Körper; nach dem Ausziehen dieser Oele mit Natronlauge und Ansäuern mit Mineralsäuren läfst sich durch Fractioniren ein teigartiger Rückstand erhalten, welcher reich an Pyrokresolen ist. Durch Abpressen dieses Rohproductes zwischen erhitzten Platten gelingt es, das α- und β-Pyrokresol theilweise von dem γ-Pyrokresol zu trennen. Letzteres geht in die abgeprefste Flüssigkeit über. Beim Um-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. 6, 646. — [2]) JB. f. 1882, 714; f. 1883, 994 (Schwarz).

krystallisiren des durch Pressen erhaltenen Rückstandes aus kochendem Ligroïn und Benzol scheidet sich zuerst reines *α-Pyrokresol* aus, das *β-Pyrokresol* befindet sich in der Mutterlauge und kann aus derselben, nachdem die in ihr noch enthaltene α-Verbindung durch theilweises Eindampfen abgeschieden worden ist, durch vollständiges Eindampfen und Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnen werden. Das *γ-Pyrokresol* wird auf ähnliche Weise aus der abgeprefsten Flüssigkeit (siehe oben) gewonnen. — *α-Pyrokresol*, $C_{15}H_{14}O$, krystallisirt in breiten, durchscheinenden, blau fluorescirenden Platten oder in kleinen Nadeln. Es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, schwerer löslich in Essigsäure, Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Alkalien. Es schmilzt bei 196°, erstarrt 4 bis 6° unter seinem Schmelzpunkt und sublimirt so leicht, dafs sein Siedepunkt nicht bestimmt werden kann. — *γ-Pyrokresol* ist leichter löslich wie die α-Verbindung, seine Krystalle sind weniger gut ausgebildet. Sein Schmelzpunkt liegt bei 104 bis 105°, es ist nicht sublimirbar, läfst sich dagegen unzersetzt destilliren. — *β-Pyrokresol* (Schmelzpunkt 124°) steht seinen Eigenschaften nach in der Mitte zwischen der α- und der γ-Verbindung. — Mit Chromsäure in essigsaurer Lösung oxydirt, nehmen die Pyrokresole ein Atom Sauerstoff auf. Das so gewonnene *α-Pyrokresoloxyd*, $C_{15}H_{12}O_2$ [1]), bildet lange, gelbliche, bei 168° schmelzende Nadeln, welche durch Belichtung dunkler gefärbt werden; *γ-Pyrokresoloxyd* [2]) erstarrt bei 77° und krystallisirt in kleinen, rhombischen Platten; der Erstarrungspunkt des *β-Pyrokresoloxyds* [3]) liegt bei 95°. Diese Pyrokresoloxyde sind indifferente, in Wasser und Alkalien unlösliche Körper. Durch gelinde Reduction mit Jodwasserstoffsäure entstehen aus ihnen die entsprechenden Pyrokresole. — Durch Kochen der drei Pyrokresoloxyde mit Salpetersäure-Schwefelsäure und Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus heifsem Eisessig erhält man drei Tetranitroverbindungen, $C_{15}H_8(NO_2)_4O_2$. *α-Tetranitropyrokresoloxyd* krystallisirt aus Nitrobenzol oder Eisessig in kleinen, gelblichen

[1]) JB. f. 1883, 994. — [2]) Vgl. JB. f. 1882, 715. — [3]) Daselbst.

Platten, welche in Alkohol wenig löslich sind und beim Erhitzen verpuffen. *β-Tetranitropyrokresoloxyd* ist löslicher in Alkohol wie die α-Verbindung. *γ-Tetranitropyrokresoloxyd* ist eine körnige, gelb gefärbte Masse, welche von Alkohol leicht aufgenommen wird. Mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung oder mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung reducirt, liefern diese Nitroverbindungen *Amidoderivate*, deren vollständige Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. — Läfst man auf eine Lösung von *α-Pyrokresol* in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff trockenes Chlor einwirken, so scheidet sich nach einiger Zeit eine weifse, körnige Masse ab, welche aus kochendem Benzol umkrystallisirt werden kann. Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht annähernd der Formel $C_{15}H_{12}Cl_2O$. — *α-Dibrompyrokresol*, $C_{15}H_{12}Br_2O$, entsteht durch Mischen der essigsauren Lösungen von Pyrokresol und Brom. Der erhaltene Niederschlag wird von etwas beigemengtem *Perbromid* durch Waschen mit starkem Alkohol befreit, dann aus kochendem Benzol umkrystallisirt und so die α-Dibromverbindung in dicken, länglichen Platten vom Schmelzpunkt 215° erhalten. Aehnliche Bromderivate bilden das β- und das γ-Pyrokresol. — Durch Sulfuriren läfst sich aus dem α-Pyrokresol eine *Disulfonsäure* gewinnen. — Bei der Reduction des *α-Pyrokresols* [1]) wurde folgendermafsen verfahren. Reines α-Pyrokresol wurde mit einer gesättigten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessigsäure in geschlossenen Röhren auf 250 bis 300° erhitzt. Der Inhalt der Röhren, in welchen sich viel Jod und eine ölförmige Flüssigkeit abgeschieden hatte, wurde mit Kalilauge neutralisirt und mit Wasserdampf destillirt, wobei ein Oel überging, welches getrocknet und wiederholt über Kalium destillirt wurde, um Spuren von Jod aus demselben zu entfernen. Der bei 275° siedende Antheil des nunmehr farblosen, nicht fluorescirenden Oeles entspricht der Formel $C_{15}H_{32}$. Dieser *Kohlenwasserstoff* wird durch concentrirte Salpetersäure oder Salpetersäure-Schwefelsäure nicht nitrirt, Brom und concentrirte Schwefelsäure wirken ebenfalls nicht auf denselben ein. Als

[1]) Vgl. JB. f. 1883, 995.

α-Pyrokresol mit Zinkstaub im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrome erhitzt wurde, bildete sich ein Oel, welches wahrscheinlich mit dem eben beschriebenen Kohlenwasserstoff identisch ist. — Was die *Constitution* der Pyrokresole betrifft, so nimmt Bott an, dafs dieselbe durch die allgemeine Formel $C_xH_xC{-}O{-}CC_yH_y$ ausgedrückt wird.

W. Birukoff[1]) untersuchte das *Dimethylanthragallol*. Die zur Condensation nöthige *m-Xylylsäure*, $C_6H_3{\equiv}[{=}(CH_3)_{2\,[1,3]}, {-}COOH]$, wurde aus *m-Xylidin*, $C_6H_3{\equiv}[{=}(CH_3)_{2\,[1,3]}, {-}NH_{2[4]}]$, mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction[2]) dargestellt. Er trennte das im käuflichen Xylidin enthaltene *p-Xylidin* von *m-Xylidin* nach einer Methode von Limbach[3]), welche auf der Krystallisationsfähigkeit des *essigsauren m-Xylidins* beruht — *p-Xylidinacetat* bleibt in den Mutterlaugen — führte das *m-Xylonitril* (Siedepunkt 221 bis 224°) durch Erwärmen mit 85 procentiger Schwefelsäure in das Säureamid und dieses durch zweistündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° in die m-Xylylsäure (Schmelzpunkt 126°) über. Die durch 20 stündiges Erhitzen von 70 auf 120° von je 5 Thln. *m-Xylylsäure*, 3 Thln. *Gallussäure* und 40 Thln. Schwefelsäure resultirende Reactionsmasse wird in Wasser gegossen, hierauf der gewaschene Niederschlag mit absolutem Alkohol ausgezogen, wodurch gleichzeitig entstandene *Rufigallussäure* gröfstentheils zurückbleibt. Man erhält dann das *Dimethylanthragallol*, $C_{14}H_3(CH_3)_2(OH)_3O_2$, durch Extrahiren des, nach dem Verdunsten des Alkohols bleibenden Rückstandes mit Benzol und Umkrystallisiren aus Aceton in glänzenden, gelbrothen Nädelchen; Ausbeute 2 Proc. der angewandten Xylylsäure. Die Löslichkeit des Dimethylanthragallols in Alkalien ist die gleiche wie die des Anthragallols; concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe. Das Absorptionsspectrum[4]) der schwefelsauren Lösung gleicht demjenigen des Anthragallols. Die Destillation des Dimethylanthragallols über Zinkstaub ergab, neben wenig flüssigem, einen festen, anthracen-

---

[1]) Ber. 1887, 870. — [2]) JB. f. 1885, 1473. — [3]) Patentanmeldung. — [4]) Vgl. Liebermann und v. Kostanecki, in der JB. f. 1886, 306 erwähnten Abhandlung.

ähnlichen *Kohlenwasserstoff*, welch letzterer aus Ligroïn in Blättern vom Schmelzpunkt 220 bis 226° krystallisirt. Er ist wahrscheinlich identisch mit dem *Dimethylanthracen* [1]) vom Schmelzpunkt 224 bis 226°, ebenso wie sein durch Oxydation mit Chromsäure entstehendes *Chinon*, weifse, unscharf bei 112° schmelzende Nadeln, die Identität mit dem von Gresly aus p-Xylolphtaloylsäure erhaltenen *Dimethylanthrachinon* vom Schmelzpunkt 118° (JB. f. 1886, 1527) nahe legt.

H. Wende [2]) berichtete über *Trimethylanthragallol*. 3 Thle. *Durylsäure*, welche nach Sandmeyer's Methode [3]) aus *ψ-Cumidin* [4]) gewonnen worden war, werden mit 2 Thln. *Gallussäure* [5]) und 30 Thln. concentrirter Schwefelsäure innerhalb 8 Stunden von 70 auf 115° und dann bei 120° so lange erhitzt, bis eine mit Wasser versetzte Probe nur noch wenig unveränderte Durylsäure in Form einer weifsen Haut abscheidet. Nach wiederholtem Auskochen des erhaltenen Productes mit Wasser wird mit verdünntem Alkohol, schliefslich mit Benzol extrahirt, wodurch *Rufigallussäure* zurückbleibt und *Trimethylanthragallol*, $C_{14}H_2(CH_3)_3O_2(OH)_3$, in Lösung geht. Letzteres bildet glänzende, braune, bei 244° schmelzende Nadeln, welche leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Trimethylanthragallol mit violettrother Farbe; das Absorptionsspectrum dieser Lösung ist dem Anthragallolspectrum ähnlich. Kalilauge löst es mit grüner, verdünntes Ammoniak mit violetter Farbe, welche Färbungen beim Schütteln mit Luft sich verändern. *Triacetyltrimethylanthragallol*, $C_{14}H_2(CH_3)_3O_2(OC_2H_3O)_3$, hellgelbe, rhombische Tafeln, schmilzt bei 174°. Bei der Destillation über Zinkstaub entstanden ein *fester* und ein *flüssiger Kohlenwasserstoff*, die durch Aether getrennt werden konnten. Der feste Kohlenwasserstoff, welcher eine schön grüne Fluorescenz besitzt, schmilzt bei 236°; er

---

[1]) JB. f. 1877, 386. — [2]) Ber. 1887, 867. — [3]) JB. f. 1885, 1473. — [4]) Die Ausbeute an *Duronitril* betrug 15 Proc. der Theorie, dieselbe wurde durch Erhitzen mit der sechsfachen Menge Salzsäure (spec. Gewicht 1,19) auf 160 bis 170° (drei Stunden) und auf 190° (eine Stunde) in Durylsäure übergeführt (fast quantitative Ausbeute). — [5]) Vgl. Seuberlich, JB. f. 1877, 807.

dürfte wohl mit dem *Trimethylanthracen* Gresly's, $C_6H(CH_3)_{3\,[1,2,4]}$ $=[-CH-, -CH-]=C_6H_4$, vom Schmelzpunkt 243°[1]) identisch sein. Die Oxydation des festen Kohlenstoffs mittelst Chromsäure ergab bei 150° schmelzende Nadeln einer *Anthrachinoncarbonsäure*, welche in Ammoniak löslich ist, und einen in Ammoniak unlöslichen Theil. Derselbe wurde durch fractionirte Sublimation zerlegt in einen bei 157 bis 160° schmelzenden *Körper*, der sich in Eisessig leicht löst und identisch ist mit Gresly's *Trimethylanthrachinon*, $C_6H(CH_3)_{3\,[1,2,4]}=[-CO-, -CO-]=C_6H_4$, vom Schmelzpunkt 161°[1]) und eine in Eisessig schwer lösliche *Substanz* vom Schmelzpunkt 200°. Der flüssige Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich ein *Hydrür* des *Trimethylanthracens*, lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure lange, gelbe, in Ammoniak unlösliche Nadeln eines *Trimethylanthrachinons* (Schmelzpunkt 155°), welches wohl mit dem oben angeführten identisch ist.

A. Hantzsch und R. Schniter[2]) untersuchten die Einwirkungsproducte von Chlor und Brom auf *Pyrogallol*[3]). Wird Chlor in ein Gemisch von 10 g Pyrogallol und 20 g Eisessig bis zur Sättigung eingeleitet, hierauf 10 ccm Salzsäure zugesetzt und nochmals mit Chlor gesättigt, so erhält man, nach dem Behandeln mit Aether, das *Leukogallol*, dessen Analyse auf die von Stenhouse[4]) aufgestellte Formel $C_{18}H_6Cl_{12}O_{12} . 2H_2O$ stimmte. Durch Einwirkung von Zinkstaub auf die wässerige Lösung des Leukogallols entsteht das *Trichlorpyrogallol*, $C_6H_3Cl_3O_3 . 3H_2O$, welches aus Wasser in langen, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 75° krystallisirt, sich beim Entwässern bräunt und alsdann gegen 185° unter Zersetzung schmilzt. Von den Salzen des Trichlorpyrogallols bildet das *Baryumsalz*, $(C_6Cl_3O_3)_2Ba_3 . 6H_2O$, undeutliche, gelbe Krystalle, das *Kupfersalz*, $(C_6Cl_3O_3)_2Cu_3 . 6H_2O$, ein amorphes, grünes Pulver, welches beim Trocknen eine gelblichgrüne Farbe annimmt. Das *Triacetyltrichlorpyrogallol*, $C_6Cl_3O_3(C_2H_3O)_3$, läfst sich durch Kochen des Trichlorpyrogallols mit Essigsäureanhydrid gewinnen; es krystallisirt aus wässerig-essigsaurer

---

1) JB. f. 1886, 1527. — 2) Ber. 1887, 2033. — 3) Vgl. JB. f. 1857, 315; f. 1875, 441; f. 1884, 990 f. — 4) JB. f. 1875, 441.

Lösung in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 122°. — Bei der Destillation von *Leukogallol* mit Zinkstaub konnte *Naphtalin* [1]) nicht nachgewiesen werden. — Aus dem zweiten Chlorirungsproducte des Pyrogallols, dem *Mairogallol*, $C_{18}H_7Cl_{11}O_{10}$ [2]), entsteht bei der Reduction mittelst Zinkstaub ebenfalls Trichlorpyrogallol. Das *Xanthogallol*, ein Product der Einwirkung von Brom auf *Pyrogallol*, welchem nach Stenhouse [3]) die Formel $C_{18}H_4Br_{14}O_6$ zukommt, liefs sich dagegen nicht zu Tribrompyrogallol reduciren. Mit verdünnter Sodalösung behandelt, bildet das Xanthogallol unter Austausch von drei Bromatomen gegen drei Hydroxylgruppen, die *Xanthogallolsäure*, $C_{18}H_7Br_{11}O_9$, deren *Baryumsalz* nach der Formel $(C_{18}H_4Br_{11}O_9)_2Ba_3$ zusammengesetzt ist. Auch diese Verbindung konnte nicht zu Tribrompyrogallol reducirt werden, lieferte aber beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende *Acetylxanthogallolsäure*, $C_{18}H_4Br_{11}O_6(OC_2H_3O)_3$. Hantzsch und Schniter folgern aus diesen Resultaten, dafs Leukogallol und Mairogallol sich wegen ihrer leichten Reducirbarkeit zu Trichlorpyrogallol von einer gemeinsamen Grundsubstanz ableiten und dafs diese Verbindungen nicht Derivate eines Kohlenwasserstoffs, $C_{18}H_{18}$, sind, sondern drei durch Sauerstoff verbundene Benzolringe enthalten. — Ein Nachtrag zu vorstehender Abhandlung enthält die Angabe, dafs Brom auf *Bromanilsäure* unter Bildung von *Perbromaceton* einwirkt [3]).

R. Nietzky und Th. Steinmann [4]) stellten das *Purpurogallin* durch Eintragen einer mit Essigsäure angesäuerten *Pyrogallol*lösung in gut gekühlte Natriumnitritlösung dar und bestätigten die von Girard [5]) und Wichelhaus [6]) über diesen Körper gemachten Angaben. Das nach Wichelhaus [6]) aus Pyrogallol und Trichlorchinon gewonnene *Pyrogallochinon* erwies sich als identisch mit dem Purpurogallin, wie bereits Clermont und Chautard [7]) beobachtet hatten. Durch Destillation des

[1]) Vgl. Nietzki und Steinmann, Purpurogallin, diese Seite. — [2]) JB. f. 1875, 441. — [3]) Vgl. JB. f. 1870, 526 (Stenhouse). — [4]) Ber. 1887, 1277. — [5]) JB. f. 1869, 445. — [6]) JB. f. 1872, 478. — [7]) JB. f. 1886, 1670 f.; dort Purpurogallol genannt.

Purpurogallins mit Zinkstaub gelang es, die Bildung von *Naphtalin* zu bewirken, wodurch die Auffassung, dafs das Purpurogallin die von Girard angenommene Formel $C_{20}H_{16}O_9$ hat und als ein Derivat des Naphtalins zu betrachten ist, an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Nach S. C. Hooker[1]) entsteht *Purpurogallin*[2]) bei der Oxydation von *Pyrogallol*[3]) durch Ferricyankalium. Derselbe Körper läfst sich auch durch Oxydation von *Gallussäure*[4]) mittelst einer wässerigen Lösung von salpetrigsaurem Kalium erhalten. Versetzt man die roth gefärbte Lösung des Purpurogallins in concentrirter Schwefelsäure mit etwas salpetriger Säure, so erhält man eine intensiv violette Färbung. Es gelingt auf diese Weise, das Purpurogallin auch in sehr kleinen Mengen noch nachzuweisen.

Aldehyde der Fettreihe.

A. Wohl[5]) besprach den *Formaldehyd* (Methylaldehyd) und seine *Derivate* und unterzog ihre Darstellungsmethoden einer experimentellen Kritik. Er empfiehlt eine Methode v. Baeyer's[6]), welche auf der Zersetzung von *Methylal* durch concentrirte Schwefelsäure beruht, und giebt an, dafs das Loew-Tollens'sche[7]) Verfahren die besten Ausbeuten liefert. — Vollkommen trockenes *Hexamethylenamin* löst sich leicht in Chloroform, weniger leicht in Schwefelkohlenstoff und in 7 Thln. heifsem, sowie 14 Thln. kaltem Alkohol; Schmelzpunkt seines *Chlorids* 188 bis 189°. Mit Jodmethyl unter Druck auf 100° erhitzt, giebt das Hexamethylenamin das *Additionsproduct* $C_6H_{12}N_4 . CH_3J$, welches

1) Ber. 1887, 3259. — 2) Siehe diesen JB., vorige Seite (Nietzki und Steinmann). — 3) JB. f. 1873, 425; f. 1874, 471; f. 1877, 568; f. 1879, 1072; f. 1880, 659; f. 1881, 558; f. 1883, 1700 f.; f. 1884, 990; f. 1885, 1257. — 4) JB. f. 1877, 1180; f. 1878, 58, 770, 818; f. 1879, 728; f. 1880, 850; f. 1883, 1607; f. 1884, 1297 f.; f. 1885, 168, 2200, 2246. — 5) Chem. Centr. 1887, 625 (Ausz.). — 6) JB. f. 1873, 350 ff. — 7) JB. f. 1886, 1619, 1621.

Tollens[1]) nicht darstellen konnte. Es färbt sich bei 188° gelb, schmilzt bei 190° unter Zersetzung, und ist das jodwasserstoffsaure Salz einer *Base*, da es durch Schütteln mit Chlorsilber in das entsprechende *Chlorid* verwandelt wird. Dieses giebt ein *Platindoppelsalz* und ist weniger beständig als das Jodid. Es gelang nicht, die freie Base zu isoliren. Die *Methyljodidverbindung* addirt Brom und Jod. Das mit Aethyljodid erhaltene *Hexamethylenaminäthyljodid* färbt sich bei 130° gelb und schmilzt bei 133° zu einer gelbrothen Flüssigkeit; es verhält sich analog der Methyljodidverbindung. — *Hexamethylenamin*, in Chloroformlösung mit *Methylenjodid* auf 100° unter Druck erhitzt, liefert *Dihexamethylenaminmethylenjodid*, $(C_6H_{12}N_4)_2CH_2J_2$, welches das Jodid einer zweisäurigen *Base* vorstellt und bei 165° schmilzt. Beim Behandeln des Amins mit Aethylenjodid entstand ein unlösliches Pulver (Schmelzpunkt 197 bis 198°), während Aethylenbromid kaum auf die Base einwirkt; Versuche mit Jodoform blieben ohne Resultat. — Sättigt man *Hexamethylenamin*lösung mit Schwefelwasserstoff, erwärmt dieselbe und fügt dann Ammoniak im Ueberschufs hinzu, so fällt ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, welches wahrscheinlich die Zusammensetzung eines *Polymeren* von CH_2S besitzt; Schmelzpunkt 175 bis 176°. — *Methylthioformaldin*, $(CH_2)_3S_2NCH_3$, wird erhalten durch Vermischen einer mit Schwefelwasserstoff übersättigten 20 procentigen *Formaldehyd*lösung und einer Lösung von Methylamin. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, siedet bei 185° und geht dadurch gröfstentheils in eine bei 130 bis 140° schmelzende *Substanz* über. Mit Silbernitrat giebt das Formaldin einen gelben, mit Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag; die mittelst Platinchlorid erhaltene Fällung zersetzt sich leicht. Das *Methylthioformaldin* ist eine tertiäre Base; mit Jodmethyl vereinigt es sich zu *Dimethylthioformaldiniumjodid*, $(CH_2)_3S_2N(CH_3)_2J$, vom Schmelzpunkt 161 bis 163°. Mit Chlorsilber entsteht daraus das *Chlorid*; Silbernitrat und Quecksilberchlorid geben mit seinen Lösungen Niederschläge; sein *Platindoppelsalz* ist sehr beständig.

---

1) JB. f. 1884, 1024.

Das Formaldiniumjodid wird durch Kochen mit Kalilauge langsam zersetzt; beim Kochen mit Silberoxyd in wässeriger Lösung wird daraus eine stark alkalisch reagirende *Ammoniumbase* in Freiheit gesetzt, welche aber nicht für sich dargestellt werden konnte.

W. Tiscenko (Tischtschenko[1]) untersuchte *die Einwirkung der Haloïdwasserstoffsäuren auf Oxymethylen.* Schon früher[2] hatte Derselbe nachgewiesen, daſs bei obiger Reaction Ameisensäure und die *Haloïdanhydride* des *Methylalkohols* entstehen und es sollte der Verlauf derselben genauer untersucht werden. Wurde Oxymethylen mit Wasser mehrere Tage im zugeschmolzenen Rohre bei 115° erhitzt, so zeigte sich dieselbe Einwirkung, als ob das Oxymethylen mit schwachen Alkalien erhitzt worden wäre, deren Entstehung durch eine Zersetzung des Glases leicht zu erklären ist; beim Oeffnen des Rohres entwich nämlich Kohlensäure, die braun gewordene Flüssigkeit roch nach Caramel und enthielt wenig Methylalkohol, während sich Ameisensäure nicht nachweisen lieſs. Beim Erhitzen des Oxymethylens mit schwachen Säuren, wie 10 procentiger Salzsäure, bei 100° ist die Einwirkung sehr gering, indem selbst nach wochenlangem Erhitzen der gröſste Theil des Oxymethylens unverändert bleibt und nur Spuren von Methylchlorid und Ameisensäure gebildet werden. In einem besonders zu diesem Zwecke construirten *Apparate* studirte Derselbe die Einwirkung von trockenem *Jodwasserstoff* auf Oxymethylen. Die Reaction trat sofort unter groſser Wärmeentwickelung ein, so daſs der Apparat gekühlt werden muſste, doch war die Absorption erst nach mehreren Stunden vollendet. Das Reactionsproduct theilte sich in zwei Schichten; die obere enthielt lediglich Jodwasserstoffsäure, die untere bestand aus einer die Schleimhäute reizenden, öligen Schicht. Dieselbe besteht aus einem Jodid, $C_2H_4J_2O$, welches bei 219° siedet und dem *dijod*substituirten *Methyläther* entspricht. Die Reaction verläuft in zwei Phasen: 1) $CH_2O + HJ = CH_2=(J, OH)$; 2) $2 CH_2=(J, OH) = CH_2J-O-CH_2J + H_2O$. Brom-

[1]) Ber. (Ausz.) 1887, 701; Chem. Centr. 1887, 1540 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1883, 852, 949.

wasserstoff ergab das entsprechende *Dibromid*, $C_2H_4Br_2O$, vom Siedep. 148,5 bis 151,5°. Trockener Chlorwasserstoff dagegen wirkte nur sehr langsam auf Oxymethylen ein. Das erhaltene *Dichlorid* destillirte zwischen 102 bis 108° und besafs annähernd die Formel $C_2H_4Cl_2O$. Die drei Haloïdverbindungen sind ölige, an der Luft rauchende Flüssigkeiten von scharfem, die Schleimhäute reizenden Geruch. Unlöslich in kaltem Wasser, werden sie von vielem Wasser zersetzt, welche Zersetzung durch heifses Wasser oder Behandeln mit schwach alkalischen Flüssigkeiten rasch herbeigeführt wird. Sie sind leicht löslich in Aether, Benzol, Aceton; von metallischem Natrium werden sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, mit Alkoholen vereinigen sie sich leicht zu flüchtigen Flüssigkeiten, welche nicht weiter untersucht wurden. Die drei Verbindungen besitzen die *Constitution* symmetrischer, disubstituirter Methyläther, denn das Bromid z. B. giebt beim Kochen mit Wasser gerade so viel Bromwasserstoff, als der folgenden Gleichung entspricht: $CH_2Br-O-CH_2Br + H_2O = 2\,CH_2O + 2\,HBr$. Wäre das Brom im Molekül asymmetrisch vertheilt, so müfste (?) die Zersetzung nach folgender Gleichung stattfinden: $CH_3-O-CHBr_2 + 3\,H_2O = CH_3-OH + H-CO_2H + H_2O + 2\,HBr$. Bei der Titration mit Barytwasser hätte 1½ mal mehr, als der ersteren Gleichung entspricht, verbraucht werden müssen, da auch die entstandene Ameisensäure zu sättigen gewesen wäre, welche übrigens auch nicht nachgewiesen werden konnte. Aufserdem entspricht der Siedepunkt des Chlorides dem des zweifach gechlorten Aethers (*Dichlormethyläthers*), $CH_2Cl-O-CH_2Cl$, von Regnault[1]). Tiscenko bewies noch durch den Versuch, dafs auch bei Gegenwart von Wasser die dihalogen-substituirten Aether entstehen können und zeigte, dafs beim Erhitzen des Bromids (4 g) mit Wasser (0,4 g), eine Menge, welche gerade zur Ueberführung des Bromides in 2 Moleküle Bromhydrin erforderlich, und mit Oxymethylen (1,2 g) im zugeschmolzenen Rohre auf 140° Ameisensäure und Methylbromid sich bildet. Daraus zieht Er den Schlufs, dafs als erstes Reactionsproduct *Methylenglycolhaloïd-*

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 34, 31.

hydrin entsteht, und dafs dieses mit Oxymethylen sich weiter unter Bildung von Ameisensäure neben *Haloïdanhydriden* des *Methylalkohols* umsetzt.

Derselbe[1]) berichtete ferner *über die Einwirkung der Halogene auf Oxymethylen.* Vollkommen trockenes, fein gepulvertes Oxymethylen (9 g) wurde in einer Flasche von etwas mehr als 13 Litern Inhalt, welche mit zwei rechtwinklig gebogenen und Hähne tragenden Röhren versehen war, unter besonderen Vorsichtsmafsregeln mit *Chlor* in Berührung gebracht. Bei directem Sonnenlicht trat die Reaction sofort ein, während in zerstreutem Licht dieselbe bei Weitem langsamer verlief; die Temperatur dagegen zeigte sich kaum von Einflufs. Beim Oeffnen des Hahnes des Ausflufsrohres entströmte der Flasche *Phosgen* und Salzsäure in Verhältnissen, die der Gleichung $CH_2O + 2Cl_2 = COCl_2 + 2HCl$ entsprechen. Das Phosgen konnte in diesem Falle nicht verdichtet werden, und das Gasgemisch wurde daher in Alkohol geleitet, der auf — 20° abgekühlt war, aus dem dann Chlorkohlensäureäther dargestellt wurde. In Bezug auf die Einwirkung von *Brom* auf Oxymethylen erwies es sich als vortheilhafter, trockenes Brom mit trockenem Oxymethylen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° zu erhitzen, da die Entstehung eines braunen Oeles bald die durch Einwirkung directen Lichtes eintretende Reaction aufhebt. War ungefähr 12 Stunden die Mischung erhitzt worden, so zeigte das Rohr zwei Schichten; beim Oeffnen desselben entwichen Kohlensäure und geringe Mengen von Kohlenoxyd, die untere Schicht enthielt den *symmetrischen Dibrommethyläther* und etwas Methylbromid, in der oberen dagegen konnte Bromwasserstoff und Spuren von Ameisensäure nachgewiesen werden. In directem Licht wirkt *Jod* nicht auf Oxymethylen ein; wird aber im Rohr auf 120 bis 125° erhitzt, so bildet sich Kohlenoxyd, Jodwasserstoff, Ameisensäure und vielleicht auch Dijodmethyläther.

Derselbe[2]) untersuchte des Weiteren die *Einwirkung zink-*

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1887, 708; Chem. Centr. 1887, 1540 (Ausz.). — [2]) Ber. (Ausz.) 1887, 704; Chem. Centr. 1887, 1541 (Ausz.).

organischer Verbindungen auf Oxymethylen. Betrachtet man das letztere als einen Aldehyd, der an Stelle der Alkylgruppe einen Wasserstoff enthält, so müssen bei der Reaction desselben mit zinkorganischen Verbindungen *primäre Alkohole* entstehen, da, wie bekannt, die zinkorganischen Verbindungen mit Aldehyden secundäre Alkohole liefern. Die Versuche bewiesen, dafs die Reaction in der That in obiger Weise verläuft. Wurde z. B. fein zerriebenes Oxymethylen zu *Zinkäthyl* hinzugegeben, welches sich in einer Kohlensäureatmosphäre befand, so löste es sich ohne Gasentwickelung langsam auf unter Bildung eines syrupdicken Reactionsproductes. Beim Zersetzen mittelst Eiswasser resultirte *normaler Propylalkohol.* In ähnlicher Weise entsteht aus Oxymethylen und *Zinkpropyl* der *normale Butylalkohol.* Tiscenko giebt noch eine Beschreibung der *Darstellung* von Oxymethylen. Der zur Oxydation des Methylalkohols benutzte *platinirte Asbest* darf nicht von schwarzer Farbe sein, sondern mufs grau aussehen, er darf also nicht zu viel Platin enthalten; aufserdem mufs das Verbrennungsrohr damit locker angefüllt sein, weil sonst, bei zu langsamem Durchstreichen der Gase, viel Methylalkohol zu Kohlensäure oxydirt wird. Ferner darf der vordere Theil des Verbrennungsrohres nicht erhitzt werden, da die bei der Reaction frei werdende Wärme genügt, um die richtige Temperatur herbeizuführen, indem überhaupt nur schwach und nie bis zur Rothgluth erwärmt werden soll. Wichtig für das Gelingen des Processes ist vor Allem die Regulirung des Gasstromes, die so erfolgen mufs, dafs die austretenden Blasen rasch aufsteigen, ohne aber in einander überzugehen. Wird die in der Vorlage enthaltene Lösung im Exsiccator unter vermindertem Druck ungefähr $1^1/_2$ Monate stehen lassen, so bleibt, der Ausbeute nach 13 bis 17 Proc., vollständig trockenes Oxymethylen zurück.

E. Sokolow[1]) unterwarf die *Einwirkung von Zinkisoamyl* und *Zinkisobutyl auf Acetaldehyd* einer näheren Untersuchung, um das von dem Zinkäthyl abweichende Verhalten des *Zink-*

---

[1]) Chem. Centr. 1887, 988 (Ausz.); Ber. (Ausz.) 1887, 628.

propyls gegen die *Aldehyde* zu erklären. 55 g *Zinkisoamyl* vom Siedepunkt 215°, erhalten aus der entsprechenden Quecksilberverbindung, wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit 20 g Aldehyd zusammengebracht, das fest gewordene Gemisch mit Schneewasser zersetzt, das Zersetzungsproduct sodann mit Wasserdämpfen übergetrieben und nach dem Erwärmen mit Kalilauge wiederum destillirt. Beim Fractioniren erhielt Er nunmehr unterhalb 50° Amylen (Isopropyläthylen), zwischen 50 bis 80° Aethylalkohol, zwischen 125 bis 135° Isoamylalkohol und zwischen 145 bis 155° *Methylisoamylcarbinol*. Aus letzterem wurde mittelst Acetanhydrid der *Essigsäureäther* (Siedepunkt 166 bis 168°) und durch Oxydation das Keton *Methylisoamylketon* (Siedepunkt 143 bis 145°) erhalten. Ein Theil des letzteren, mit dem Chromsäuregemisch oxydirt, lieferte *Isopropylessigsäure*. Die Reaction verläuft also genau wie mit *Zinkpropyl*. — Das zur Einwirkung auf Aldehyd benutzte *Zinkisobutyl* war ebenfalls aus der Quecksilberverbindung dargestellt worden (Siedepunkt 163 bis 167°). Das Reactionsproduct, welches beim Vermischen mit Wasser ein Gas entweichen liefs, ergab beim Zerlegen neben wenig Isobutylalkohol hauptsächlich Aethylalkohol. Die Reaction entsprach demnach den Gleichungen $CH_3-COH + Zn(C_4H_9)_2 = CH_3-CH_2-(OZn-C_4H_9) + C_4H_8$; $CH_3-CH_2-(OZn-C_4H_9) + 2H_2O = CH_3-CH_2(OH) + Zn(OH)_2 + C_4H_{10}$. Der Verlauf der Einwirkung von Zinkisobutyl auf Acetaldehyd ist daher verschieden von dem der Einwirkung von Zinkisoamyl auf denselben.

J. Kuvsinow[1]) versuchte, die *Reaction zwischen Zinkalkylen und Aldehyden* zu verallgemeinern. Zu diesem Zweck stellte Er aus Zinkäthyl und *Methoxysalicylaldehyd* (*Methyläther des Salicylaldehyds*) den *Alkohol*, $C_6H_4(OCH_3)-CH(OH)-C_2H_5$, dar. Derselbe siedet unter 94 mm Druck bei 178°, und sein *Keton* liefert bei weiterer Oxydation neben *Methylsalicylsäure* und Essigsäure eine andere krystallisirte Säure, welche genauer untersucht werden soll.

O. Rebuffat[2]) fand einige *Reactionen des Chlorals*, indem

---

[1]) Chem. Centr. 1887, 531 (Ausz.). — [2]) Gazz. chim. ital. 17, 406.

er die Perkin'sche Reaction[1]) unter Anwendung von *Natriumacetat*, *-propionat* und *-phenylacetat* auf diesen Körper ausdehnen wollte. Molekulare Mengen von Chloral und Natriumacetat vereinigen sich unter Temperaturerhöhung zu einem weifsen, mikrokrystallinen *Körper*, $C_2Cl_3HO.C_2H_3ONa$, welcher sich in Wasser unter Zersetzung auflöst, in Chloral unlöslich ist und mit Alkohol sich unter Bildung von *Chloralalkoholat* zersetzt; auch wird die Verbindung durch Acetanhydrid zersetzt. Wird das Gemisch von Acetanhydrid und Chloralnatriumacetat längere Zeit bis 130° erhitzt, so entsteht *Chloralacetat* neben einer kleinen Menge einer braunen, saure Eigenschaften besitzenden Substanz. Bei weiterem Erhitzen, namentlich bei 160°, tritt Gasentwickelung ein; es werden viel Kohlensäure und Kohlenoxyd, etwas Methylchlorid in Freiheit gesetzt. Das *Chloralacetat* wird durch Alkohol zerlegt unter Bildung von Essigäther. — Bei Einwirkung von *Chloralalkoholat* auf eine Lösung von Natriumacetat in absolutem Alkohol findet eine reichliche Entwickelung von Chloroform neben Bildung von Ameisensäure statt; erhitzt man Chloralalkoholat mit Natriumacetat und Acetanhydrid auf 150°, so entstehen Essigäther, *Aethylchloralacetat* in gröfserer und Chloralacetat in kleinerer Menge. — Die Reactionen mit Natriumpropionat und -phenylacetat sind ähnlich, so dafs die Perkin'sche Reaction (l. c.) auf Chloral nicht anwendbar ist.

A. Des Cloizeaux[2]) besprach die *Krystallform von Chloralhydrat*. Es bildet tafelförmige Combinationen von (001) $0P$, (110) ∞P, (100) $\infty \breve{P} \infty$, (111) $-P$; letztere Fläche sehr schmal und rund. $a:b:c = 1.6415:1:1.3035$; $\beta = 68^{0} 35'$. Die Ebene der optischen Axe ist // der Symmetrieebene; die erste Mittellinie bildet einen Winkel von 61,5° mit der Verticalaxe im stumpfen Winkel β. $2E$ ungefähr gleich 35°; Dispersion der Axen schwach, der Mittellinien deutlich. Doppelbrechung negativ.

J. Zd. Lerch[3]) beschrieb einen *rothen Farbstoff aus Chloralhydrat*. Walz[4]) beobachtete zuerst, dafs beim Zusammenbringen

---

[1]) JB. f. 1877, 789. — [2]) Bull. soc. min. de France 1885, 8, 125; Zeitschr. Kryst. 12, 649 (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 1887, 299 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1872, 441.

von Chloralhydrat mit Schwefelammonium ein rother Farbstoff entstehe, dem nach Davy[1]) die Zusammensetzung $C_{18}H_{24}S_{13}N_4O_6$ zukommt; später führte Ogston[2]) diese Reaction in die gerichtliche Chemie ein. Lerch wies nunmehr nach, dafs beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in mit Ammoniak versetztes Chloralhydrat eine gröfsere Menge des Farbstoffs sich bildet; dabei geht durch längeres Einleiten die rothe Farbe in Gelb über, unter gleichzeitigem Verschwinden der alkalischen Reaction. Die Darstellung des Farbstoffs gelingt nach Lerch besonders schön mit *Schlippe'schem Salz*. Auf Zusatz einer Lösung des letzteren zu Chloralhydrat trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von Schwefel, Antimonpentasulfid; sie nimmt eine rothe Farbe an, die durch einen Ueberschufs des Salzes in Braun umschlägt; in der Wärme tritt die Färbung sofort auf, in der Kälte erst nach einiger Zeit. Die *rothe Verbindung* wird von Aether, Petroläther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff erst nach dem Ansäuern und zwar mit gelber Farbe aufgenommen; diese gelbe Färbung geht auf Zusatz von Wasser, einer Spur Ammoniak oder Alkali gleich wieder in Roth über. Die Reaction eignet sich daher gut zum *Nachweis von Chloralhydrat.* Aus der Lösung in Petroläther krystallisirt die Verbindung in schönen, metallisch grün glänzenden Krystallen, welche im durchscheinenden Licht granatfarben erscheinen und sehr flüchtig sind. Die wässerige Lösung des rothen Körpers kann ohne Zersetzung destillirt werden; mit salpetersaurem Silber, essigsaurem Blei, Quecksilberchlorid, salpetersaurem Quecksilberoxydul entstehen daraus rothe Niederschläge, die sich bei längerem Stehen langsam, beim Erhitzen rasch zersetzen unter Bildung der Sulfide dieser Metalle.

Die Arbeit von W. Marckwald[3]) über *Thialdehyde* und *Thialdin* ist auch an einer anderen Stelle[4]) erwähnt.

Derselbe[5]) bemerkte in einer Notiz über die *Trithioacetaldehyde*[6]), dafs es Ihm gelungen sei, den *γ-Trithioaldehyd* durch wochenlanges Stehenlassen einer Lösung desselben in Jodäthyl

---

[1]) JB. f. 1875, 473. — [2]) JB. f. 1882, 1307. — [3]) JB. f. 1886, 1626 ff. — [4]) Chem. Centr. 1887, 626 (Ausz.). — [5]) Ber. 1887, 2817.

in fest verschlossenen Gefäſsen in *β-Trithioaldehyd* überzuführen, welche Umwandlung Er früher durch concentrirte Schwefelsäure hatte hervorrufen können. Es giebt also der Monothioacetaldehyd mit concentrirter Salzsäure die γ-Trithio-, mit concentrirter Schwefelsäure die β-Trithioverbindung, der α-Trithioaldehyd mit concentrirter Schwefelsäure, sowie mit Acetylchlorid die β-Verbindung, der γ-Trithioaldehyd mit Jodäthyl ebenfalls die letztere.

R. de Forcrand[1]) untersuchte das *Ammonium-Glyoxaldisulfit.* Nach Debus[2]) besitzen das *Natrium-*, *Baryum-* und Ammonium-*Glyoxaldisulfit* die resp. Formeln $C_2H_2O_2 . Na_2O . 2SO_2 . 4H_2O$, $C_2H_2O_2 . BaO . 2SO_2 . 7H_2O$ und $C_2H_2O_2 . (NH_4)_2O . 2SO_2$. de Forcrand konnte in Bezug auf die beiden ersteren Salze die gefundene Zusammensetzung bestätigen — Er stellte auch die *Kaliumverbindung* $C_2H_2O_2 . K_2O . 2SO_2 . 2H_2O$ dar —, fand aber die *Ammoniumverbindung* gleichfalls wasserhaltig und nach der Formel $C_2H_2O_2 . (NH_4)_2O . 2SO_2 . H_2O$ zusammengesetzt. Dieselbe, nach der Vorschrift von Debus dargestellt, bildet farblose, glänzende, flache, asymmetrische Prismen [spitzer Winkel (∡ mm) = 38° 7']; ihre wässerige Lösung giebt erst nach einiger Zeit einen Niederschlag mit Baryumsalzen und entfärbt Jodlösung nicht. Beim Eindampfen der Mutterlaugen des Disulfits blieb ein weiſses, krystallines Pulver zurück, welches aus einem Gemisch desselben mit Ammoniumsulfat besteht. — Die *Lösungswärme* des *Ammonium-Glyoxaldisulfits* wurde gefunden zu — 10,91 cal. für 1 Aeq. (256 g), gelöst in 14 Litern (d. i. 1 Thl. in 50 Thln. Wasser) bei + 10° (Mittel aus drei Versuchen). de Forcrand bestimmte ferner die *Bildungswärme* desselben nach zwei Methoden: 1) $[C_2H_2O_2, (NH_4)_2O, 2SO_2, H_2O; NaOH, H_2O]$; als Er an Stelle von Natronlauge Ammoniak anwandte, fand Er + 16,00 cal., welche Zahl ungenau ist. — Die *Natriumverbindung* ergab + 11,03 cal., die *Kaliumverbindung* + 14,96 cal., die *Baryumverbindung* + 10,69 cal. — Mit Natronlauge erhielt Er für die *Ammoniumverbindung* + 14,44 cal. 2) $[C_2H_2O_2, SO_3H(NH_4), H_2O]$ lieferte als Werth für die Bildungswärme + 14,00 cal.; daraus

[1]) Ann. chim. phys. [6] 11, 433. — [2]) JB. f. 1858, 396.

folgt als Bildungswärme des festen Körpers + 84,85 cal. — Er gab noch die Zahlen für die *Neutralisationswärme* von *glyoxalschwefliger Säure* und *Schwefligsäure* mit den vier Basen, aus welchen Zahlen die Beständigkeit der Glyoxal-Disulfitverbindungen eine Bestätigung erhalte.

E. Grimaux[1]) stellte *Glycerinaldehyd*[2]) dar durch Einwirkung von *Platinschwarz* auf *Glycerin*. Wird zur Oxydation das energisch wirkende Platinschwarz von Zdrawkowitsch[3]) benutzt, so mufs das Glycerin mit der doppelten Menge Wasser verdünnt werden. Die Mischung wird mit Wasser erschöpft und die erhaltene Lösung im Vacuum concentrirt. Der Glycerinaldehyd, $C_3H_6O_3$, zeigt alle Eigenschaften der Aldehyde. Seine *Disulfitverbindung* ist gummiartig, konnte jedoch nicht rein von Aldehyd erhalten werden. Mit Phenylhydrazin entstehen gefärbte *Hydrazide*, die zum Theil in Kalilauge löslich, zum Theil unlöslich sind; das in Alkali lösliche Product schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei 192 bis 193°. Die Bildung eines solchen löslichen Phenylhydrazids scheint darauf hinzuweisen, dafs bei der Oxydation des Glycerins neben dem Aldehyd auch eine Aldehydsäure entsteht. — Chromsäure, verdünnte Salpetersäure, Chlor- oder Bromwasser bei Belichtung bewirken dieselbe Oxydation des *Glycerins*. Wichtig ist die Eigenschaft des Glycerinaldehyds, *gährungsfähig* zu sein; diese Gährung verläuft langsam und ist nie vollständig wegen der Anwesenheit von Glycerin. — *Erythrit* wird durch Platinschwarz nur langsam oxydirt und liefert einen Körper, der reducirt und gleichfalls gährungsfähig zu sein scheint. Grimaux wahrt gegenüber E. Fischer und J. Tafel[4]) Seine Ansprüche, dafs Er zuerst die Existenz sowie Gährungsfähigkeit des Glycerinaldehyds nachgewiesen habe, ebenso, wie Er auch aus *Acroleïndibromid*, $C_3H_4Br_2O$, mittelst Wasser resp. Bleihydroxyd schon früher einen gährungsfähigen Körper erhalten haben will.

Derselbe[5]) bewies ferner, dafs dieser *gährungsfähige*

---

[1]) Compt. rend. 104, 1276; Bull. soc. chim. [2] 47, 885. — [2]) Renard, JB. f. 1876, 482. — [3]) JB. f. 1876, 291. — [4]) Dieser JB. S. 1282. — [5]) Compt. rend. 105, 1175.

Glycerinaldehyd an und für sich die Eigenschaft, in Gährung überzugehen, besitzt und nicht etwa vorher zu einem Zucker polymerisirt wird: $C_3H_6O_3 = CO_2 + C_2H_6O$. Denn beim Destilliren im Vacuum mit verdünnter Salzsäure entstand kein Dextrin, welches nach Grimaux und L. Lefèvre[1]) bei Anwesenheit einer Glucose hätte auftreten müssen, sondern es bildete sich eine in Alkohol lösliche *gummiartige Substanz*, die nach dem Erhitzen mit verdünnten Säuren wieder reducirend wirkte. — Fischer und Tafel (l. c.) hatten durch Oxydation von Glycerin mit verdünnter Salpetersäure ein Product erhalten, dessen *Phenylhydrazid* bei 131° schmolz. Denselben Körper stellte Grimaux aus dem mittelst Platinschwarz erhaltenen *Glycerinaldehyd* dar. Zugleich zeigte Er, dafs auch der von jenen Forschern dargestellte Glycerinaldehyd gährungsfähig sei. Ein Versuch, den Glycerinaldehyd in *Glucose* überzuführen, schlug fehl. Er schlägt vor, die Definition gährungsfähiger *Zucker*, gemäfs obigen Beobachtungen, wonach auch ein Aldehyd diese Eigenschaft besitzt, umzuändern.

G. A. Raupenstrauch[2]) untersuchte die *Condensation des (Normal-)Butyraldehyds*, indem Er die von Lieben und Zeisel[3]) für die Aldehyde aufgestellte Condensationsregel auch für diesen Körper in Anwendung brachte. Der zu den Versuchen verwendete Normalbutyraldehyd wurde nach dem von Lieben und Rossi[4]) angegebenen Verfahren durch trockene Destillation eines Gemisches von buttersaurem und ameisensaurem Kalk dargestellt. Aus 2100 g des Salzgemisches wurden 467 g Rohaldehyd gewonnen, der zur weiteren Reinigung im Kohlensäurestrome fractionirt wurde. Die zwischen 70 bis 80° übergehende Fraction wurde als *n-Butyraldehyd* verwendet. Die Condensation wurde nach der Vorschrift von Lieben und Zeisel (l. c.) mittelst einer wässerigen, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Natriumacetat ausgeführt. Beim Erhitzen gleicher Volumina des Aldehyds und der Salzlösung im zugeschmolzenen Rohr auf 110°

---

[1]) JB. f. 1886, 1780. — [2]) Monatsh. Chem. 8, 108 (1887). — [3]) JB. f. 1880, 1394; f. 1883, 958 ff.; f. 1886, 1630 (Tiglinaldehyd). — [4]) JB. f. 1871, 411.

blieb ungefähr 2/3 des angewandten Aldehyds unverändert. Jedoch wurde die Temperatur nicht gesteigert, und der zurückgewonnene Aldehyd mehrmals der Operation unterworfen, da die Erhitzung auf 110° für die Bildung des gewünschten Productes am günstigsten war. Nach dem Abdestilliren des unveränderten Aldehyds trennte sich das Condensationsproduct beim Behandeln mit Wasserdampf in zwei Theile, von denen der eine im Wasserdampfstrome überging, während der andere als dickes, bräunlich gefärbtes Oel zurückblieb; dieser letztere Theil wurde nicht weiter untersucht. — Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Oel wurde vom Wasser abgehoben, dann mehrere Male im Kohlensäurestrome fractionirt, wobei sich wieder n-Butyraldehyd abschied. Die zwischen 168 bis 170° siedende Fraction erwies sich als das *Condensationsproduct* $C_8H_{14}O$; die Ausbeute betrug nur 13,3 Proc. derjenigen Menge, welche nach der Gleichung $2C_4H_8O = C_8H_{14}O + H_2O$ aus dem Butyraldehyd hätte entstehen müssen. Der so erhaltene *ungesättigte Aldehyd*, $C_8H_{14}O$, stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit vor von eigenthümlichem, scharfem Geruch und ist in Wasser nahezu unlöslich. Der Körper siedet bei 172 bis 173° (corr.; Faden nicht im Dampf); er reducirt ammoniakalische Silberlösung und giebt die Fischer'sche *Phenylhydrazin*reaction [1]). Beim Kochen mit Kalilauge tritt ein gelinder Harzgeruch auf und beim Zusatz von Salzsäure nach dem Kochen ein Geruch nach Fettsäuren. Der Körper giebt keine Disulfitverbindung. Die quantitativ ausgeführte Bromaddition ergab, das 1 Mol. $C_8H_{14}O$ 2 Mol. Brom aufnimmt, wodurch sich der Körper als ungesättigte Verbindung kennzeichnet. Wurde das *Bromadditionsproduct* mit Natriumdisulfit geschüttelt, so trat Zersetzung ein. — Ferner verwendete Raupenstrauch nach dem Vorgange von J. G. Schmidt [2]) wässerige Natronlauge als wasserentziehendes Agens. 35 g n-Butyraldehyd wurden mit 600 g Wasser und 35 g einer 10 procentigen Natronlauge vermischt und zwei Stunden auf dem Wasserbade bis 40° erwärmt, wobei eine vorher entstandene Trübung wieder verschwand.

---

1) JB. f. 1884, 1623 f. — 2) JB. f. 1880, 703.

Nachdem das Reactionsproduct noch einige Tage bei Zimmertemperatur gestanden, wurde es mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und in einer Kohlensäureatmosphäre fractionirt. Die Hauptmenge des Condensationsproductes war in der Fraction 169 bis 171° enthalten und zeigte den Siedepunkt 172,4 bis 173,4° (corr.; Faden nicht im Dampf). Durch seine Reactionen erwies es sich als identisch mit dem oben erhaltenen Condensationsproduct. Die Ausbeute betrug 42,4 Proc. der theoretischen Menge, weshalb die Condensation mittelst Natronlauge für n-Butyraldehyd der anderen Methode vorzuziehen ist. — Bei der Reduction des Körpers $C_8H_{14}O$ hätte in analoger Weise, wie es die Untersuchungen von Lieben und Zeisel[1]) dargethan haben, ein gesättigter Aldehyd, $C_8H_{16}O$, der ungesättigte Alkohol $C_8H_{16}O$ und der gesättigte Alkohol $C_8H_{18}O$ sich bilden müssen. Die Reduction wurde nun von Raupenstrauch mittelst Eisenfeile und 60 procentiger Essigsäure nach der Vorschrift genannter Forscher durchgeführt. Es gelang nicht, die erwartete Menge des Reductionsproductes zu erhalten, da in der Lösung des Ferroacetats ein Theil in Form einer schmierigen Masse zurückblieb, die mit Wasserdämpfen nicht flüchtig war. Bei der Destillation des Reductionsproductes wurden drei Fractionen erhalten, von denen I. bei 167°, II. bei 167 bis 179°, III. bei 179 bis 195° überging; der Destillationsrückstand war dicklich und braun gefärbt. Die Fraction I und II wurde mit Natriumdisulfit geschüttelt, da der gesättigte Aldehyd damit eine krystallinische Verbindung eingeht, welche der ungesättigte Aldehyd nicht bildet. Nach dem Abheben des ungesättigten Aldehyds ist der Krystallbrei mit Aether zu waschen, dann durch Neutralisiren mit Sodalösung zu zersetzen und mit Wasserdämpfen zu destilliren. Es resultirte ein Oel von angenehmem, obstartigem Geruch, welches den *Aldehyd* $C_8H_{16}O$ vorstellt. Derselbe zeigte die Reactionen eines gesättigten Aldhyds und siedete bei 160 bis 162° (uncorr.); er wurde sofort der Oxydation mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure unterworfen. Das Oxydationsproduct wurde durch kohlensaures

---

[1]) l. c.

Baryum zerlegt in ein neutrales Oel, welches die Eigenschaften eines Ketons zeigte — nach Analogie der von Lieben und Zeisel erhaltenen Ketone wahrscheinlich *Aethylbutylketon* — und in eine Flüssigkeit, die das *Baryumsalz* der gebildeten *Säuren* enthält. Aus demselben konnte neben Fettsäuren die *Säure* $C_8H_{16}O_2$ abgeschieden werden. Das *Baryumsalz* dieser Säure ist nicht krystallisirbar und in der Hitze in Wasser weniger löslich als in der Kälte. Aus dessen Lösung wird durch salpetersaures Silber das *Silbersalz* sofort in langgezogenen Flocken abgeschieden, die sich beim Umschwenken zusammenballen und eine zusammenhängende Masse bilden. Es ist in Wasser sehr schwer löslich, in der Wärme etwas mehr als in der Kälte, ebenso in Alkohol. Ein genaues Studium dieser Säure konnte wegen Mangel an Material nicht durchgeführt werden. Die Fraction III, in welcher die beiden entsprechenden Alkohole zu erwarten waren, zeigte beim Schütteln mit Natriumdisulfit keine Abnahme; sie wurde zur Verseifung etwa vorhandener Acetate mit Kalilauge gekocht, darauf mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat gab ein Oel, welches bei der Destillation über Kalk anfangs bei 178°, später bei 215° überging. Zur Aetherificirung wurde dasselbe Oel mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre etwa acht Stunden lang auf 150° erhitzt. Bei nachheriger Destillation des öligen Productes stieg das Thermometer von 180 bis ungefähr 220°; dasselbe addirte Brom, ein Beweis, dafs neben dem Ester des *gesättigten* auch derjenige des *ungesättigten Alkohols* vorlag. Durch Condensation von 2 Mol. *(Normal-) Butyraldehyd* entsteht demnach ein 1. *ungesättigter Aldehyd*, $C_8H_{14}O$, der durch Reduction in den 2. *ungesättigten Aldehyd*, $C_8H_{16}O$, einen 3. *ungesättigten Alkohol*, $C_7H_{13}{-}CH_2(OH)$, und wahrscheinlich auch in den entsprechenden 4. *gesättigten Octylalkohol* übergeht. Nach Raupenstrauch kommen diesen Körpern wahrscheinlich folgende Constitutionsformeln zu: 1. $C_2H_5{-}C{\equiv}[{-}CHO, {=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3]$ (*α-Aethyl-β-propylacroleïn*); 2. $C_2H_5{-}CH{=}[{-}CHO, {-}C_4H_9]$ (*Aethyl-n-butylacetaldehyd*); 3. $C_2H_5{-}C{\equiv}[{-}CH_2(OH), {=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3]$

(*α-Aethyl-β-propylallylalkohol*); und 4. $C_2H_5-CH=[-CH_2-OH, -C_4H_9]$ (*Aethyl-n-butyläthol*).

H. Lochert[1]) beschrieb *Verbindungen der Aldehyde mit Glycol. Isobutyraldehyd.* Glycol (2 Mol.) und Isobutyraldehyd (1 Mol.) werden acht Tage in einem geschlossenen Gefäfse auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit bildet nach dem Erkalten zwei Schichten, von denen die obere abgegossen, darauf zur Entfernung des Aldehyds mit Disulfit und zur Entfernung des Glycols mit wenig Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium ging beim Fractioniren beinahe Alles zwischen 124 bis 126° über; die Ausbeute war nahezu der Theorie entsprechend: $(CH_3)_2CH-CHO + (OH)CH_2-CH_2(OH) = H_2O + (CH_3)_2CH-\overline{CH-OCH_2-CH_2O}$. Die untere Schicht besteht aus überschüssigem Glycol und Wasser. Die *Verbindung* $C_6H_{12}O_2$ hat einen an den Isobutyraldehyd erinnernden Geruch und ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, leichter wie Wasser, in welchem sie sich im Verhältnifs 1 : 10 auflöst. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Chlorcalcium und Kalilauge scheiden die Verbindung aus ihrer wässerigen Lösung wieder ab; gegen trockene, kaustische Alkalien ist dieselbe beständig. Beim Erhitzen der gesättigten, wässerigen Lösung im zugeschmolzenen Rohre auf dem Wasserbade während zwei Tagen tritt vollständige Verseifung ein. Wird die Verbindung mit ammoniakalischer Silberlösung erhitzt, so findet Reduction erst nach einigem Kochen statt, welche dann durch den infolge Verseifung frei gewordenen Aldehyd bewirkt wird. Durch wässerige Natronlauge wird die Verbindung leicht verseift, beim Erhitzen momentan. — Das Condensationsproduct zwischen *Glycol* und *Propionaldehyd*, $C_5H_{10}O_2$, wird in analoger Weise dargestellt und zeigt ähnliche Eigenschaften wie die obige Verbindung. Es riecht wie Propionaldehyd, nur schwächer; Siedepunkt 105 bis 107°. Seine Formel ist $CH_3-CH_2-\overline{CH-OCH_2-CH_2O}$. — Derselbe[2]) untersuchte auch *die Einwirkung von Brom auf die Ver-*

[1]) Bull. soc. chim. [2] 48, 716. — [2]) Daselbst, S. 718.

bindungen der Aldehyde mit Glycol. Wird Brom tropfenweise und unter Kühlung zu diesen Verbindungen hinzugesetzt, so verdickt sich die Flüssigkeit, während kleine Mengen Bromwasserstoff entweichen; bei der *Isobutyraldehydverbindung* (s. o.) $C_6H_{12}O_2$ wurde die Mischung fest, indem krystalline Lamellen sich bildeten. Die Bromaddition wurde quantitativ ausgeführt und es zeigte sich, daſs stets 2 Mol. Brom aufgenommen werden. Die krystallisirte *Bromverbindung* $C_6H_{12}Br_2O_2$ verflüssigt sich in Folge Entweichens von Bromwasserstoff und nimmt einen sehr angenehmen, aromatischen Geruch an. Dieselbe siedet bei 185 bis 190° unter theilweiser Zersetzung. Wird durch die verflüssigte Verbindung ein trockener Luftstrom geleitet, so geht die Hälfte des Broms als Bromwasserstoff weg: $C_3H_5-\overline{CH-OCH_2O} + 2\,Br = C_3H_4(Br)-\overline{CH-OCH_2-CH_2O} + HBr$. Diese Bromverbindungen sind ölige Flüssigkeiten, schwerer als Wasser.

J. J. Thomas[1]) berichtete über *Butylchloralhydrat.* Er wies nach, daſs dasselbe schon unter 100° sich dissociirt, indem es in Wasser und *Butylchloral* zerfällt, also sich ähnlich verhält wie das gewöhnliche Chloral. Die Kenntniſs dieser *Dissociation* ist von Bedeutung für die Bestimmung seines Schmelz- und Erstarrungspunktes, welche früher zu 72° resp. 62° gefunden worden waren. Nach Thomas liegt der Schmelzpunkt zwischen 77 und 79,5°, der Erstarrungspunkt zwischen 66 und 68,5°. Er bemerkte ferner, daſs das Auftreten eines Chloroformgeruches beim Erhitzen einer Probe mit Alkalien keinen sicheren Beweis für die Anwesenheit von (d. h. Verfälschung mit) *Chloralhydrat* darbietet, da bei der Zersetzung von Butylchloral durch Alkalien *Allylenchlorür*, $C_3H_4Cl_2$, entsteht, welches einen chloroformähnlichen Geruch besitzt; es muſs daher die Bildung von Chloroform durch die Anilinreaction constatirt werden. *Butylchloralhydrat* reducirt, im Gegensatze zu Chloralhydrat, Fehling'sche Lösung nicht und verdeckt die Reductionsfähigkeit des Chloralhydrats, wenn wenig dieses Körpers in der Probe vorhanden ist. Trotzdem reducirt eine alka-

1) Pharm. J. Trans. [3] 17, 986.

lische Lösung von Butylchloralhydrat Sublimat zu Calomel und salpetersaures Silber zu Metall, wenn mit Essigsäure übersättigt wird, so dafs sein Verhalten gegenüber Fehling'scher Lösung eigenthümlich erscheinen mufs.

J. Kuvsinow[1]) untersuchte die *Einwirkung von Zinkmethyl auf Valeral.* 200 g des letzteren wurden in 240 g Zinkmethyl unter Kühlung eingetragen und bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt. Das selbst nach mehreren Monaten noch nicht erstarrte Reactionsproduct, welches eine syrupdicke Flüssigkeit bildete, gofs Er allmählich in Eiswasser, wodurch sich ein Oel abschied, das mit Wasserdämpfen destillirt wurde. Beim Fractioniren desselben ging die Hauptmenge zwischen 130 bis 131° (763 mm Druck) über und erwies sich als *Methylisobutylcarbinol*, $C_6H_{14}O$. (Die Ausbeute entsprach beinahe der Theorie.) Das Carbinol ist eine leicht bewegliche, in Wasser fast vollständig unlösliche Flüssigkeit von ziemlich angenehmem Geruch und hat ein specifisches Gewicht von 0,8271 bei 0° und von 0,8183 bei 17°. Der mittelst *Essigsäure*anhydrid dargestellte *Ester*, $C_8H_{16}O_2$, ist eine leicht bewegliche, sehr angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 147° siedet (756,3 mm Druck); das specifische Gewicht ist 0,8805 bei 0°. Durch Oxydation mittelst des Chromsäuregemisches liefs sich daraus *Methylisobutylketon* erhalten (aus dem Siedep. 116 bis 116,5° unter 758 mm Druck erschlossen); dieses lieferte bei weiterer Oxydation *Isopropylessigsäure*, Isobuttersäure, Essigsäure, Ameisensäure und gab eine *Natriumdisulfitverbindung*. — *Valeral* verhält sich gegen Zinkmethyl also analog wie gegen Zinkäthyl und die Reaction verläuft nach folgender Gleichung: I. $R-COH + Zn(CH_3)_2 = R-CH=[-O-ZnCH_3, -CH_3]$; II. $R-CH=[O-ZnCH_3, -CH_3] + 2H_2O = R-CH=[-OH, -CH_3] + Zn(OH)_2 + CH_4$.

Aus einer Arbeit von H. Schiff[2]) *über Farbstoffbasen aus Furfurol* ist Folgendes dem früher[3]) Erwähnten nachzutragen: *Anilinsulfosäure*[4]) (Sulfanilsäure) vereinigt sich nicht direct mit

---

[1]) Chem. Centr. 1887, 987 (Ausz.); Ber. (Ausz.) 1887, 629. — [2]) Gazz. chim. ital. 17, 329; Ann. Chem. 239, 349. — [3]) JB. f. 1886, 872 ff. — [4]) Werden die warmen Lösungen der *Aminsalze* mit Furfurol versetzt, so treten Aminsäuren (*m-Amidobenzoësäure*, *α-Naphtylaminsulfosäure*), Basen

Furfurol, wohl aber ihr *Anilinsalz*. Die wässerige Lösung desselben giebt mit Furfurol glänzende, violette Schuppen, die in Alkohol mit fuchsinrother Farbe sich auflösen. Dieselbe *Verbindung*, $C_6H_7N-C_5H_4O_2-C_6H_6N(SO_3H)$, kann auch aus *Natriumsulfanilat*, *Furfurol* und *Anilinchlorhydrat* erhalten werden; durch kochende, concentrirte Salpetersäure wird sie nur schwierig und nicht ganz vollständig oxydirt. — *Amidocamphersäureanhydrid*, nach Wreden's [1]) Vorschrift dargestellt (Schmelzpunkt 208°), giebt die Furfurolreaction nicht, ein Verhalten, welches mit der Constitution der Säure als Fettkörper übereinstimmt. Dagegen liefert *β-Amidophtalsäure-Aethyläther* [2]) (Schmelzpunkt 93 bis 94°), der Aether einer aromatischen Säure vom gleichen Kohlenstoffgehalte wie die Amidocamphersäure, sogleich eine *farblose Verbindung*, welche mit Salzsäuredämpfen sofort die charakteristische Purpurfärbung ergiebt. — Doch unterscheidet sich die *β-Amidophtalsäure* von der *Amidobenzoësäure*, deren *Aether* sich gleichfalls mit Furfurol verbindet, dadurch, dafs erstere mit Aldehyden, wie *Salicylaldehyd*, *Valeraldehyd*, *Isatin*, keine Derivate liefert. — Betreffs der *Constitution der chromogenen Furfurolbasen* mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

H. Schiff [3]) brachte ferner unter dem Titel „*Furfurolreactionen*“ eine neue Reaction, mittelst welcher selbst die geringsten Spuren *Furfurol* nachgewiesen werden können. Aufserdem verwerthet Er diesen Furfurolnachweis als allgemeine Reaction auf *Kohlehydrate* und ihre nächsten Abkömmlinge, indem bei der trockenen Destillation derselben stets Furfurol, wenn auch in geringer Menge, entsteht. Das Reagens besteht in einer mit etwas Alkohol versetzten Mischung gleicher Volume *Xylidin* und Eisessig [4]); das Xylidin hat vor dem Anilin den Vorzug, dafs die

---

und *Furfurol* unter Wasseraustritt zu einer Verbindung zusammen. *Anilinnaphthionat* giebt die *Verbindung* $C_{21}H_{16}N_2SO_3$, *Anilinbenzamat* die *Verbindung* $C_{18}H_{16}N_2O_3$; beide bilden anscheinend amorphe, fuchsinähnliche Körper, die sich mit tief carmoisinrother Farbe in Alkohol auflösen. — [1]) JB. f. 1872, 743. — [2]) JB. f. 1881, 801 ff. — [3]) Ber. 1887, 540. — [4]) Bei einer ähnlich bereiteten Lösung von *Anilinacetat* beobachtete Schiff, nach monatelangem Stehen bei einer Temperatur von 15 bis 20° vollständige Umwandlung in *Acetanilid*.

Salze des *Furoxylidins*, $C_4H_3O{-}CH(C_8H_8{-}NH_2)_2$, intensiver roth gefärbt sind als diejenigen des *Furanilins*, und dafs die gleiche Menge Furfurol mit Xylidin eine relativ gröfsere Menge Farbstoff erzeugt als mit Anilin. — Die Schärfe dieses Furfurolnachweises zeigt sich besonders bei der Zersetzung von *Zucker*. Völkel[1]) konnte seiner Zeit unter Anwendung mehrerer Kilogramm Rohrzucker nur mit Mühe das Furfurol abscheiden und als solches erkennen. Erhitzt man aber $^1/_{20}$ mg Zucker bis zur beginnenden Zersetzung und bringt in die sich entwickelnden Dämpfe einen mit Xylidinacetat getränkten Papierstreifen, so erhält man alsbald die rothe Färbung; Schiff glaubt, dafs hierbei weniger als $^1/_{2000}$ mg Furfurol zum Nachweis gelangt. Sämmtliche *Zucker-*, *Stärkemehl-*, *Gummi-* und *Cellulosearten* (auch *Sulfocellulose*) — Heill[2]) hat zuerst aus der beim Erhitzen des Holzes unterhalb 200° übergehenden Flüssigkeit das Furfurol in etwas gröfserer Menge abgeschieden, — die *Glycoside*, auch das stickstoffhaltige *Amygdalin* und *verwandte Körper* geben diese Reaction mit gleicher Empfindlichkeit. — Als *Vorlesungsversuch* gestaltet sich der *Furfurolnachweis* besonders auffallend in folgender Form: Ein etwa $^1/_2$ cm breiter und 5 bis 6 cm langer Papierstreifen wird am einen Ende mit dem Reagens benetzt und mit diesem Ende nach oben in ein Reagirrohr eingeschoben. Wird nun das untere Ende der mit dem Finger geschlossenen Röhre erhitzt, so genügt das bei der Bräunung des Papiers auftretende Furfurol, um an dem befeuchteten Ende des Papierstreifens eine intensive Rothfärbung herbeizuführen. — Völkel (l. c.) sowie V. Meyer[3]) bewiesen, dafs das Furfurol bei der Holzessigdarstellung in die Essigsäure übergehe, K. Förster[4]) hat dargethan, dafs dasselbe schon beim Kochen concentrirter Zuckerlösung entsteht und dann in Bier, Wein oder Essig übergehen kann. Schiff gelang es nachzuweisen, dafs das *Furfurol* häufig bei Küchenprocessen auftritt. Es entsteht regelmäfsig bei der Anfertigung von *Caramellen*, bei der Bereitung von *Backwaaren*,

---

[1]) JB. f. 1851, 498 f. — [2]) Ber. 1877, 936. In den JB. nicht übergegangen. — [3]) JB. f. 1878, 621, 1135. — [4]) JB. f. 1882, 1233 f.

beim Rösten des *Kaffees* und des *Cacao*, beim Kochen mancher *Gemüse*, wie z. B. *Blumenkohl*, und vielleicht beim Kochen jeder zarten *Cellulose*. Es findet sich auch im *Tabakrauch*, aber immer nur in auffallend geringer Menge. — Hlasiwetz[1]) machte es wahrscheinlich, dafs bei der Destillation des *Guajakharzes* etwas *Furfurol* entsteht, welche Behauptung später von Schwanert[2]) bestritten wurde; Schiff konnte jedoch auch hier bei drei Präparaten Furfurol nachweisen, das seine Bildung vielleicht einer Verunreinigung, vielleicht einer Spur eines schon von Kosmann[3]) im *Guajakharz* vermutheten *Glycosides* zu verdanken hat. — *Cholalsäure* giebt keine Spur von Furfurol, ist also kein Glycosoderivat der Oelsäure, wie es C. G. Lehmann[4]) angenommen hat. — Auch *Mekonsäure* giebt kein Furfurol. Dasselbe entsteht aber bei der Destillation von *Calciumpyromucat* mit *Calciumformiat* (entgegen einer Angabe von Schwanert[5]), in geringer Menge bei der Zersetzung des Calciumpyromucats für sich, ferner bei derjenigen von *Pyroschleimsäure* und *Schleimsäure*. *Furoïn* und *Furil* geben Furfurol beim Verpuffen ihrer Dämpfe mit Luft, *Furfurin* und *Hydrofurfuramid* bei der Destillation in lufthaltigen Gefäfsen. Aber Furfurol bildet sich *nicht* beim Destilliren von *Pyromucanilid* oder von *Furanilinchlorhydrat*, ein bezeichnender Hinweis auf die Constitution des letzteren Körpers. Auch *Fette* und *Fettsäuren* geben bei der Zersetzung in der Hitze kein Furfurol.

An obige Untersuchungen knüpft H. Schiff[6]) die Beschreibung einiger *Basenderivate des Zimmtaldehyds*, welche F. Targioni dargestellt hat. Das *Dibromcinnamolanilin*, C_6H_5–N=CH–CHBr–CHBr –C_6H_5, durch Einwirkung von Brom auf *Cinnamolanilin*[7]) in ätherischer Lösung erhalten, bildet ein gelbes Pulver, das aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt und gegen 175° unter Zersetzung schmilzt. Cinnamol (1 Mol.) und *Methylanilin* (2 Mol.) vereinigen sich zu einem dicken Oel. — *Cinnamol-ψ-cumidin* (Schmelzpunkt 105

[1]) JB. f. 1858, 451. — [2]) JB. f. 1860, 264. — [3]) JB. f. 1863, 557. — [4]) Im Jahre 1857 (nähere Angabe fehlt). — [5]) l. c. — [6]) Ann. Chem. 239, 383; Ber. (Ausz.) 1887, 433. — [7]) Schiff, JB. f. 1864, 412; Döbner und v. Miller, JB. f. 1883, 1326.

bis 106°) liefert ein *Dibromderivat* in Form gelber Nadeln, welche unter Zersetzung gegen 220° schmelzen. — *Cinnamol-α-naphtylamin* scheidet sich aus Alkohol in Blättern und Nadeln vom Schmelzpunkt 65° ab; sein *Dibromderivat* zersetzt sich beim Erhitzen bei 154°. — *Cinnamol-β-naphtylamin*, lange, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 95 bis 96°, giebt ein krystallisirendes, bei 191° unter Zerfall schmelzendes *Dibromderivat.* — *Dicinnamoltoluylendiamin*, $C_7H_6(N{=}C_9H_8)_2$, in Alkohol und Aether, in letzterem weniger, löslich, schmilzt zwischen 161 bis 162°. — *Dicinnamolbenzidin*, $C_9H_8{=}N{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}N{=}C_9H_8$, krystallisirt aus siedendem Benzol in grofsen, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 260 bis 261°. Sein *Chlorhydrat*, welches aus Alkohol in Form kleiner, rother Prismen niederfällt, schmilzt gegen 260° unter Zersetzung. — Versuche, aus vorstehenden Verbindungen Farbstoffbasen, ähnlich den Furfurolbasen, oder auch substituirte Chinoline darzustellen, blieben ohne Erfolg, so dafs dadurch indirect der Schlufs bestätigt wird, dafs auch im Furfurol die Basenmoleküle nicht in die doppelten Bindungen des „Furankerns“ eingreifen.

Aldehyde der aromatischen Reihe.

L. Claisen [1]) berichtete über die Einwirkung von *Natriumalkylaten* auf *Benzaldehyd.* Durch eine gelegentliche Beobachtung auf die Thatsache aufmerksam gemacht, dafs alkoholisches *Natriumäthylat* auf Benzaldehyd lebhaft einwirkt, und dafs sich dieser *Natriummethylat* gegenüber ganz ähnlich verhält, wurde der Verlauf der Reaction genauer verfolgt. Als 12 g Natrium in 150 g Methylalkohol gelöst und zu der auf dem Wasserbade erhitzten Lösung 106 g Benzaldehyd zugefügt wurden, war nach kurzer Zeit das Ganze zu einem weifsen Brei erstarrt, der durch Kochen mit Wasser in *Benzoësäure* und *Benzylalkohol* zerlegt

[1]) Ber. 1887, 646.

werden konnte. Die Umsetzung war also derart verlaufen, als ob der Aldehyd, statt nach einander mit Natriummethylat und Wasser, direct mit Natronlauge behandelt worden sei [1]). Wurde aber die weifse Abscheidung anstatt mit Wasser zunächst mit Eisessig (30 g) behandelt, so hatten sich nur Spuren von Benzoësäure gebildet, neben geringen Mengen *Benzaldehyd*, dessen Rückbildung aus einem additionellen Producte C_6H_5–CH=[–OCH$_3$, –ONa] Er eigentlich erwartet hatte, und die Hauptmenge bestand aus einem Oel, welches sich in zwei Fractionen zerlegen liefs. Die höher siedende (zwischen 323 bis 324°) Fraction erstarrte in einer Kältemischung zu einer grofskrystallinischen, bei 21° schmelzenden Masse, die sich als *Benzoësäure-Benzyläther* erwies. Das specifische Gewicht war 1,1224 bei 19°. Nach Kraut [2]) liegt der Siedepunkt dieses Aethers bei 303 bis 304°, nach Cannizzaro [3]) bei 345°, nach Walder [4]) bei 350°. Doch ergab ein von Claisen zur Controle aus Benzylalkohol und Benzoylchlorid dargestelltes Präparat denselben Siedepunkt von 323 bis 324° (Faden im Dampf) und dasselbe specifische Gewicht, wie der oben erhaltene. Die niedriger (bei 196 bis 207°) siedende Hauptfraction bestand aus einem Gemenge von gleichen Molekülen Benzylalkohol und *Benzoësäure-Methyläther*, wie durch Verseifung nachgewiesen wurde, da der naheliegenden Siedepunkte halber eine Trennung durch Fractioniren nicht möglich war. Das Verhältnifs der zwei Fractionen zu einander ist ein wechselndes, aber stets entspricht die Gesammtmenge der beiden ziemlich genau der Menge des angewandten Benzaldehyds, so dafs die Umsetzung nach der Gleichung 2*x* *Benzaldehyd* + *y Methylalkohol* = *y* (*Methylbenzoat* + *Benzylalkohol*) + *x*-*y Benzylbenzoat* stattfindet. Zur Aufklärung dieser Reaction wurde einerseits *Benzylbenzoat* mit *Methylalkohol*, andererseits *Methylbenzoat* mit *Benzylalkohol* auf dem Wasserbade erwärmt, aber es fand keine Einwirkung statt. Dagegen erstarrte ein Gemisch von Benzylbenzoat mit methylalkoholischem Natriummethylat nach dem Er-

---

[1]) R. Meyer, JB. f. 1881, 516. — [2]) JB. f. 1869, 580. — [3]) JB. f. 1854, 584. — [4]) JB. f. 1886, 861.

hitzen auf dem Wasserbade bald zu einer festen, weifsen Masse, die durch Eisessig zerlegt wurde in Benzylalkohol und Methylbenzoat neben unzersetztem Benzylbenzoat; genau dasselbe tritt ein, wenn Methylbenzoat mit einer Lösung von Natrium in Benzylalkohol erwärmt wird. Der entstehende Krystallbrei giebt bei der Zersetzung mit Eisessig Methylalkohol, Benzylalkohol, Methylbenzoat und Benzylbenzoat. Claisen nimmt nun an, dafs in den drei Fällen, bei denen *Natriumalkylate* zur Anwendung kamen, das gleiche *additionelle Product* $C_6H_5-C\equiv[-ONa, -OCH_3, -OC_7H_7]$ entsteht, welche Orthobenzenylverbindung, da sie sowohl Methyl wie Benzyl enthält, bei ihrer Zersetzung dann nach beiden Richtungen zerfällt[1]). Wird daher $1^1/_2$ g Natrium in der zur Lösung ausreichenden Menge Benzylalkohol gelöst, 200 g Benzaldehyd zugegeben und die Mischung einige Tage auf dem Wasserbade erhitzt, so resultirt, nach Zusatz von Eisessig (10 ccm) und Wasser, *Benzylbenzoat* (150 g) neben unzersetztem Benzaldehyd (40 g). Es genügt also eine kleine Menge Natriumbenzylats, um eine grofse Menge von Benzaldehyd in das polymere Benzylbenzoat überzuführen, da bei der Reaction stets Natriumbenzylat frei wird, welches sofort auf weitere Mengen Benzaldehyd einzuwirken vermag. — Claisen betrachtet sowohl *Benzylbenzoat* wie das isomere *Benzoïn* als *Derivate des Benzylalkohols* und giebt dem ersteren die Formel $C_6H_5-C\equiv[-O-CO-C_6H_5, H, H]$ und dem letzteren die entsprechende $C_6H_5-C\equiv[-OH, -CO-C_6H_5, H]$. Versuche, beide Körper in einander überzuführen, blieben ohne Erfolg.

Derselbe[2]) stellte in Gemeinschaft mit L. Fischer den *Benzoylaldehyd* dar. Wird Natrium (1 Atom) in der zwanzig- bis dreifsigfachen Menge Alkohol gelöst, der Lösung unter Eiskühlung *Acetophenon* (1 Mol.) und *Ameisensäure-Aethyläther* (1 Mol.)

---

[1]) *Sämmtliche Aether der Benzoësäure*, wie auch verschiedener anderer *organischer Säuren* scheinen sich leicht mit *Natriumalkylaten* zu verbinden. *Aethyl-*, *Amyl-*, selbst *Phenylbenzoat* liefern bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen feste *Doppelverbindungen*, die durch Wasser unter Bildung von benzoësauren Salzen zersetzt werden, mit Eisessig dagegen den Aether (und bei gemischten Verbindungen ein Gemenge zweier Aether) wieder abscheiden. — [2]) Ber. 1887, 2191.

zugefügt, so scheidet sich nach längerem Stehen ein weifser, körnig-krystallinischer Niederschlag des *Natriumsalzes des Benzoylaldehyds* ab. Beim Zusatz von Essigsäure zur wässerigen Lösung des Salzes wird der Aldehyd als farbloses oder schwach gelbliches, leicht veränderliches Oel in Freiheit gesetzt. Derselbe verhält sich wie ein *Diketon* ($R-CO-CH_2-CO-R$), giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine intensive Rothfärbung und mit Kupferacetat einen hellgrünen Niederschlag, der sich bald in dunkelgrüne, glitzernde, flache Prismen verwandelt. Charakteristisch für diesen Aldehyd ist, dafs er sich leicht mit *Anilin*, *Toluidin* oder *Naphtylamin*, wie anderen primären, aromatischen Basen zu anilidartigen Verbindungen, $C_6H_5-CO-CH_2-CH=NR$, vereinigt. Die wässerige Lösung seines Natriumsalzes erstarrt beim Versetzen mit der Lösung eines Anilinsalzes sofort zu einem gelben, krystallinen Brei, der, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, kurzprismatische oder blättchenartige Krystalle von gelber Farbe und vom Schmelzpunkt 140 bis 141° liefert. Dieses *Anilid* entspricht der Formel $C_9H_8O(=NC_6H_5)$. Das analog erhaltene *p-Toluidid*, $C_6H_5-CO-CH_2-CH=NC_7H_7$, bildet intensiv gelb gefärbte Kryställchen, die zwischen 160 bis 163° schmelzen. Das *β-Naphtalid*, $C_6H_5-CO-CH_2-CH=NC_{10}H_{7[\beta]}$, stellt kleine, bronzefarbene Kryställchen vor, die bei 180 bis 182° schmelzen und in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich sind. — C. Beyer, welcher gezeigt hatte [1]), dafs die *Anilide der β-Diketone* in *Chinolinbasen* überführbar sind, konnte bei diesbezüglich mit obiger Anilinverbindung ausgeführten Versuchen jedoch zu keinem Resultate gelangen.

Derselbe [2]) beschrieb weiterhin Condensationen der *Aldehyde* mit *Phenolen* und *aromatischen Aminen* [3]). Er untersuchte zunächst die Einwirkung von *β-Naphtol* auf *Aldehyde*, indem nach der Angabe Trzcinski's [4]) die Reaction zwischen gleichen Molekülen erfolgen soll. Er wies nun nach, dafs jedoch auch hierbei.

---

[1]) Dieser JB. S. 1044. — [2]) Ann. Chem. 237, 261. — [3]) Vgl. v. Baeyer, JB. f. 1872, 389; f. 1874, 489, 498; f. 1878, 404, 591 f., 593; O. Fischer, JB. f. 1881, 448 bis 454; Michael, JB. f. 1883, 965, 967; JB. f. 1886, 1281 f. — [4]) JB. f. 1883, 966.

die Condensation im Sinne der oben citirten Forscher (zwischen 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Phenol) vor sich geht, dafs aber *acetalartige Verbindungen* $R-CH(O-C_{10}H_7)_2$ als Zwischenproducte gebildet werden, die dann in die isomeren Verbindungen $R-CH(C_{10}H_6-OH)_2$ resp. deren Anhydride übergehen, welche letztere in naher Beziehung zu den *Hydroacridinen* stehen. — *β-Naphtol und Benzaldehyd.* Das erhaltene *Benzal-β-dinaphtyloxyd*, $C_{27}H_{18}O$ $=C_6H_5-CH-C_{10}H_6-O-C_{10}H_6$, ist identisch mit dem von Trzcinski (l. c.) beschriebenen, angeblich nach der Formel $C_{68}H_{46}O_3$ zusammengesetzten Product. β-Naphtol (14,4 Thle.), Benzaldehyd (5,3 Thle.) und Eisessig (12 Thle.) werden zusammen in zugeschmolzenen Röhren ein oder zwei Tage lang auf 200° erhitzt. Der dickflüssige oder bisweilen erstarrte Röhreninhalt wird mit dem doppelten Volum 80procentigen Weingeists vermischt, wodurch sich die in Alkohol sehr schwer lösliche Verbindung in fast reinem Zustande als krystallines Pulver abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig oder Essigäther, oder durch Lösen in wenig Chloroform und Wiederausfällen mit Alkohol wird dieselbe völlig rein erhalten. Die Ausbeute betrug ungefähr 89 Proc. der theoretischen, ein Umstand, welcher beweist, dafs die Reaction nach der Gleichung $2C_{10}H_8O + C_7H_6O - 2H_2O = C_{27}H_{18}O$ sich vollzogen hat. Eine bequemere Bereitungsart dieser Verbindung, welche aber kein ganz reines Product ergiebt, besteht darin, dafs β-Naphtol (2 Mol.) und Benzaldehyd (1 Mol.) in Eisessig aufgelöst, der Lösung einige Tropfen Schwefelsäure oder 1 bis 2 ccm rauchende Salzsäure zugefügt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt wird, bis die Flüssigkeit zu einer von röthlicher Mutterlauge durchtränkten, krystallinen Masse erstarrt ist. Aus siedendem Eisessig umkrystallisirt, bildet dieses *Benzaldinaphtyloxyd* schöne, farblose, kurze Prismen oder glänzende Täfelchen, welche bei 189 bis 190° schmelzen und in Chloroform wie Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind. Von Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Toluol wird es in der Kälte schwierig, in der Hitze ziemlich reichlich gelöst. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt in der Kälte keine, bei

gelindem Erwärmen eine hell gelbrothe Färbung mit eigenthümlich grünlicher Fluorescenz. In Alkalien ist der Körper vollkommen unlöslich, gegen Essigsäureanhydrid bei 200° noch beständig, so dafs er wohl keine Hydroxylgruppe enthält[1]). Er besitzt nach Ihm folgende Structur:

C_6H_5 — CH — C — C — O

Versuche, den Körper direct aus *β-Dinaphtyloxyd* und *Benzaldehyd* zu gewinnen, ebenso wie die Versuche, aus letzterem und *β-Naphtylacetat* das *Acetat des Benzaldinaphtols* darzustellen, schlugen fehl. Bei letzterer Reaction bildete sich nur obiges *Benzaldinaphtyloxyd.* Dagegen war es möglich, das erste Product, welches bei der Condensation auftritt, den acetalartigen Körper, im vorliegenden Falle *Benzalglycoldinaphtyläther*, C_6H_5–$CH(OC_{10}H_7)_2$, für sich abzuscheiden. Zur Darstellung werden 7,2 Thle. β-Naphtol und 5,3 Thle. Benzaldehyd in 30 Thln. Eisessig gelöst, unter sorgfältiger Abkühlung mit 2 Thln. rauchender Salzsäure versetzt und einige Tage bei niedriger Temperatur stehen gelassen. Die abgeschiedene harte, weifse, krystallinische Kruste wird zur Entfernung von etwas beigemengtem Benzaldinaphtyloxyd zuerst mit kaltem, dann mit heifsem Schwefelkohlenstoff ausgelaugt, da der Körper durch Umkrystallisiren sich nicht wohl reinigen läfst, indem er in den gewöhnlichen Lösungsmitteln äufserst schwer löslich ist und sich aus den Lösungen nur unvollständig wieder abscheidet. Die Ausbeute bleibt erheblich hinter der theoretischen zurück. Der Körper bildet kleine, tafelförmige Kryställchen,

[1]) Claisen weist hier auf die Unbeständigkeit des *Methylen-*, *Carbonyl-* und *Phtalyldiphenols* als o-Verbindungen hin, bei welchen gleichfalls leicht ringförmig geschlossene Anhydride gebildet werden. Inzwischen hat Perkin jun. einen ähnlichen Fall der Ringschliessung bei einem Fettkörper nachgewiesen, indem er das *innere Anhydrid* des *Aethylidendiacetessigäthers* dargestellt hat; vgl. auch Hantzsch, JB. f. 1885, 832.

welche bei raschem Erhitzen zwischen 204 bis 205°, langsam erhitzt, etwas niedriger schmelzen. Auch in Chloroform ist derselbe sehr wenig löslich, in Alkalien ganz unlöslich. Er unterscheidet sich sehr charakteristisch von dem Benzaldinaphtyloxyd durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure; schon in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen tritt hiermit eine intensive, dunkelrothe Färbung ein, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet. Durch mehrstündiges Erwärmen mit Eisessig und etwas Salzsäure auf dem Wasserbade geht der Körper glatt in *Benzaldinaphtyloxyd* über; beim Erhitzen im Luftbade auf 210° findet dieselbe Umwandlung statt. — *β-Naphtol und Acetaldehyd. Aethyliden-β-dinaphtyloxyd*, $CH_3-CH-C_{10}H_6-O-C_{10}H_6$, wird leicht durch Erhitzen von β-Naphtol mit *Paraldehyd* und etwas Eisessig auf 200° erhalten. Es ist der Benzalverbindung sehr ähnlich und krystallisirt aus siedendem Eisessig in farblosen, glänzenden, kurzen Prismen, welche bei 173° schmelzen, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in anderen Lösungsmitteln nur wenig löslich sind. *Aethylidenglycol-β-dinaphtyläther* (*β-Dinaphtylacetal*), $CH_3-CH(OC_{10}H_7)_2$, wird dargestellt durch Erwärmen einer Lösung von 7 Thln. β-Naphtol, 3 Thln. Paraldehyd in 15 Thln. Eisessig, welcher 1 Thl. rauchende Salzsäure zugefügt wurde, auf dem Wasserbade. Das nach wenig Minuten abgeschiedene, hellbraungelbe, schwere Oel erstarrt beim Abkühlen zu einem Krystallbrei, welcher mit Eisessig und später mit Chloroform gewaschen wird. Die Verbindung bildet ein schneeweifses Pulver vom Schmelzpunkt 200 bis 201° und ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Am besten ist sie aus siedendem Chloroform umzukrystallisiren, aus welchem sie sich in farblosen, kurz prismatischen Kryställchen beim Erkalten abscheidet. Sie ist viel beständiger als die entsprechende Benzalverbindung und läfst sich nicht weiter condensiren. — Aus *Furfurol* und *β-Naphtol* wird kein gut charakterisirtes Product erhalten. Beim Zufügen von etwas Salzsäure zu einer kalt bereiteten Lösung dieser Körper in Eisessig tritt sofort eine schöne Purpurfärbung auf, die rasch in Dunkelviolett und schliefslich in intensives Dunkelblau übergeht,

welche Farbe sich durch Zusatz von Alkohol in ein schmutziges Grün verwandelt [1]). — *Benzaldehyd und β-Naphtylamin.* Durch Erhitzen von Benzaldehyd (1 Mol.) mit β-Naphtylamin (2 Mol.) unter Zusatz von Condensationsmitteln läfst sich ein schön krystallisirender, in Alkohol sehr schwer löslicher Körper gewinnen, der die Eigenschaften eines Hydroacridins besitzt und durch Oxydation in das bekannte, bei 294° schmelzende *Phenyl-β-naphtacridin* [2]) übergeht. Auch diese Reaction verläuft in mehreren Phasen; das erste Product ist *Benzal-β-naphtylamin*, $C_6H_5-CH=N-C_{10}H_7$, welches sich leicht quantitativ beim Vermischen einer heifsen, alkoholischen Lösung von β-Naphtylamin mit Benzaldehyd bildet. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer hellgelben, krystallinen Masse, die nach dem Absaugen durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gereinigt wird. Die Substanz ist in Chloroform leicht, in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 102 bis 103°.

F. Moos [3]) beschrieb *einige Condensationsproducte von Aethylenanilin mit Aldehyden.* A. W. Hofmann [4]) erhielt aus Aethylenbromid und Anilin, *Aethylenanilin* und *Diäthylenanilin*, welchem letzteren Moos die Constitution eines *Diphenylpiperazins* [5]), $\overline{CH_2-N(C_6H_5)-CH_2-CH_2-N(C_6H_5)-CH_2}$, zuschreibt. Während nun das Diäthylenanilin gegen Säuren und Alkalien sehr beständig ist, werden die *Verbindungen*, die aus *Aldehyden* und *Aethylenanilin* unter Wasserabspaltung entstehen, schon durch verdünnte Säuren in ihre Componenten zerlegt, eine Eigenschaft, welche nach Moos durch ihre Constitution verursacht wird, indem dieselben einen nur fünfgliedrigen „Ring" enthalten: $\overline{CH_2-N(C_6H_5)-CH(R)-N(C_6H_5)-CH_2}$. Diese Körper verhalten sich also wie Benzylidenbasen. *Benzaldehyd und Aethylenanilin.* Gleiche Moleküle werden bis zum Siedepunkt erhitzt, der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Product: $C_{21}H_{20}N_2$ zeigt schöne, farblose Nadeln, die bei 137° schmelzen und unzersetzt

---

[1]) Vgl. v. Baeyer, JB. f. 1872, 389 f. — [2]) JB. f. 1884, 682. — [3]) Ber. 1887, 732. — [4]) JB. f. 1859, 388. — [5]) Vgl. A. Mason, dieser JB. S. 784 f.

destillirbar sind. — *Cuminol und Aethylenanilin.* Gleiche Moleküle werden auf dem Wasserbade digerirt, die erstarrte Masse wird aus Weingeist umkrystallisirt, wodurch lange, weifse, seidenglänzende *Nadeln*, $C_{24}H_{26}N_2$, vom Schmelzpunkt 124 bis 125° erhalten werden. Der Körper ist leicht löslich in Aether, absolutem Alkohol, schwer in verdünntem Alkohol, unlöslich in Wasser. — *Salicylaldehyd und Aethylenanilin.* Durch Erhitzen gleicher Moleküle läfst sich eine braune, geschmolzene Masse erhalten, die nach dem Erstarren in absolutem Alkohol gelöst wird. Die aus der Lösung abgeschiedenen, noch gelben Nädelchen werden auf Thontellern getrocknet, nach dem Trocknen in einer Mischung gleicher Theile absoluten Alkohols und Ligroïns gelöst, aus welcher der *Körper* $C_{21}H_{20}N_2O$ in blendendweifsen, seidenglänzenden Nadelbüscheln vom Schmelpunkt 116° abgeschieden wird. Er ist leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, wenig in Benzol und schwer löslich in Ligroïn; schon verdünnter Alkohol bewirkt eine theilweise Spaltung in die Componenten. — *Anisaldehyd und Aethylenanilin.* Dem durch Erhitzen auf dem Wasserbade erhaltenen Producte entzieht Alkohol gelbe Beimengungen und hinterläfst einen rein weifsen Rückstand. Aus einem Gemische von Alkohol und Benzol wird die entstandene *Verbindung* $C_{22}H_{22}N_2O$ in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 164° erhalten. — *Isobutyraldehyd und Aethylenanilin.* In analoger Weise behandelt, wird die erkaltete Masse in absolutem Alkohol gelöst. Aus der concentrirten Lösung scheiden sich farblose Nadelbüschel des *Körpers* $C_{18}H_{22}N_2$ ab; nach einmaligem Umkrystallisiren liegt der Schmelzpunkt bei 95°. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Ligroïn und Aether, etwas löslich in Wasser. — *Oenanthol und Aethylenanilin* vereinigen sich beim Erwärmen leicht zu einer flüssigen Masse neben Wasser. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren des erhaltenen Productes aus absolutem Alkohol resultiren lange, glänzende Nadeln des *Körpers* $C_{21}H_{28}N_2$ vom Schmelzpunkt 79°. Er ist leicht löslich in Aether, sehr schwer in Benzol und Ligroïn. — Vielleicht sind die sechsgliederigen Ringe, die wahrscheinlich aus *Trimethylenanilin* und *Aldehyden* entstehen, beständiger.

R. Lepetit[1]) unterzog das Verhalten der drei *Mononitrobenzaldehyde* gegen *Acetessigäther* und Ammoniak einer genaueren Untersuchung. I. *Reaction mit m-Mononitrobenzaldehyd*. *m-Mononitrophenyllutidinhydrodicarbonsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(NO_2)_{[3]}-C_5N \equiv [=(CH_3)_2, =(CO-OC_2H_5)_2] . H_2$. Wird eine alkoholische Lösung von m-Nitrobenzaldehyd (1 Mol.) mit Acetessigäther (2 Mol.) und einem geringen Ueberschufs von alkoholischem Ammoniak mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich beim Erkalten das nitrirte Hydropyridinderivat in schönen, compacten Tafeln ab, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 161° schmelzen. Weitere Mengen desselben können aus der Mutterlauge gewonnen werden. Der Körper löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, äufserst leicht in Aceton (Ausbeute 65 Proc. der Theorie). — *m-Mononitrophenyllutidindicarbonsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(NO_2)_{[3]} -C_5N \equiv [=(CH_3)_2, =(CO-OC_2H_5)_2]$. Die Oxydation des Hydroäthers zum Pyridinderivate wird durch Einleiten von Salpetrigsäure in die alkoholische Lösung desselben und anhaltendes Kochen nach Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure bewerkstelligt. Aus der kalten Flüssigkeit schiefsen schöne, spiefsförmige, fast farblose Krystalle an, welche das *Nitrat* des Nitroäthers vorstellen, vom Schmelzpunkt 129 bis 130°. Durch Zersetzen mit Ammoniak erhält man den freien *m-Mononitrophenyllutidindicarbonsäure-Aethyläther* aus Alkohol oder Aether in glänzenden, farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 65°. Manchmal wird der freie Aether auch direct aus der Oxydationsflüssigkeit erhalten. Das *Chlorhydrat* ist leicht löslich, das *Chloroplatinat*, $(C_{19}H_{20}N_2O_6)_2 . H_2PtCl_6$, bildet orangefarbene Krystalle, die bei 202° unter Zersetzung schmelzen. Der Nitroäther läfst sich nicht leicht verseifen, daher wurde derselbe zunächst reducirt. — *m-Monoamidophenyllutidindicarbonsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(NH_2)_{[3]} -C_5N \equiv [=(CH_3)_2, =(CO-OC_2H_5)_2]$, fällt durch überschüssige Natronlauge aus der beim Erwärmen der salzsauren Lösung des Nitroäthers mit Zinn erhaltenen Flüssigkeit. Er krystallisirt aus Alkohol oder Aether in schönen, farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 109 bis 110°, die von den üblichen

---

[1]) Gazz. chim. ital. 17, 453; Ber. 1887, 1338.

Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden. Der Amidoäther ist eine zweisäurige Base, da sein *Platindoppelsalz* die Formel $(C_{19}H_{22}N_2O_4).H_2PtCl_6.H_2O$ besitzt. Es bildet feine, hellgelbe, mikroskopische Nadeln, die bei 110 bis 120° ihr Wasser verlieren und über 260° sich, ohne zu schmelzen, zersetzen. Der Amidoäther läfst sich leicht verseifen und verhält sich wie ein primäres, aromatisches Amin; beim Erwärmen mit Natriumnitrit und Salzsäure spaltet er Stickstoff ab, er läfst sich diazotiren und giebt *Azofarbstoffe*, die weiter untersucht werden sollen. II. *Reaction mit p-Mononitrobenzaldehyd.* Dieselbe verläuft analog, aber nicht so glatt wie beim m-Derivat. Unter den angegebenen Bedingungen entstand eine zähe Masse, die erst nach wiederholtem Ausschütteln in ätherischer Verdünnung mit Salzsäure und Natronlauge eine schwer zu reinigende, krystallinische Substanz ergab. Dieselbe schmolz bei 118 bis 122° und war, wenn auch nicht ganz reiner, *p - Mononitrophenyllutidinhydrodicarbonsäure - Aethyläther*, $C_6H_4(NO_2)_{[4]}-C_5N\equiv[=(CH_3)_2, =(CO-OC_2H_5)_2].H_2$. III. *Reaction mit o-Mononitrobenzaldehyd.* Der Verlauf der Reaction weicht insofern von dem für die Isomeren ab, als derselbe bei Anwendung von je 1 Mol. Nitroaldehyd und Acetessigäther am günstigsten ist. Setzt man Ammoniak in kleinen Portionen unter Kühlung zur alkoholischen Lösung beider Substanzen, so scheiden sich allmählich gelbe, sehr schwer lösliche, warzenförmige Krystalle aus, während aus der, viele Schmieren enthaltenden Mutterlauge eine schwer zu reinigende, in allen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche Substanz zu isoliren ist. Letztere bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether hellgelbe, rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 119 bis 120°. Sie ist das normale Reactionsproduct: *o-Mononitrophenyllutidinhydrodicarbonsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(NO_2)_{[2]}-C_5N\equiv[=(CH_3)_2, =(CO-OC_2H_5)_2].H_2$, und als Hydroäther unlöslich in verdünnten Säuren. Ein Oxydationsversuch verlief unbefriedigend. Die zuerst sich abscheidenden, sehr schwer löslichen Krystalle werden durch öfteres Umkrystallisiren aus heifsem Amylalkohol als voluminöse, gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 189° erhalten. Von den zwei hierfür möglichen Formeln $C_{19}H_{20}N_4O_5$ und $C_{28}N_4O_5$ giebt Lepetit der

ersteren den Vorzug, indem nach Ihm die Reaction folgendermafsen verläuft: $2 C_6H_{10}O_3 + C_7H_5NO_3 + 3 NH_3 = C_{19}H_{20}N_4O_5 + 4 H_2O + 3 H_2$. Der *Körper* $C_{19}H_{20}N_4O_5$ zeigt basische Eigenschaften, löst sich in Salzsäure und Essigsäure, verhält sich also nicht wie die hydrirten Pyridincarbonsäureäther. Das *salzsaure Salz*, $C_{19}H_{20}N_4O_5 . HCl$, bildet ein schwer lösliches, hellgelbes Pulver, schmilzt unter Zersetzung gegen 150° und verliert leicht Salzsäure. Die Base ist also einsäurig. Ihr *Platindoppelsalz*, $(C_{19}H_{20}N_4O_5)_2 H_2PtCl_6$, enthält stets Platinsalmiak beigemengt; auch dieses ist wenig beständig. Die *Base* selbst wird durch Kochen mit Salzsäure vollständig zersetzt: während Chloräthyl und Kohlensäure entweichen, destillirt mit Wasserdämpfen reiner o-Nitrobenzaldehyd über, im Rückstande bleibt neben geringen Mengen einer beim Erwärmen mit Natron *Indigblau* liefernden Substanz viel Chlorammonium. Versuche zur Verseifung oder Reduction der Base gaben kein Resultat. Durch vorsichtige Einwirkung von Salpetrigsäure auf die in Alkohol suspendirte Substanz geht dieselbe zuerst in Lösung, worauf nach einiger Zeit glänzende, weifse Nadeln von derselben Zusammensetzung $C_{19}H_{20}N_4O_5$ ausfallen. Die neue *Substanz* unterscheidet sich von jener dadurch, dafs sie beim Erhitzen gegen 192° zersetzt wird und keine Salze bildet. Die Constitution auch dieses Körpers ist nicht aufgeklärt. — Während die drei Nitrobenzaldehyde gegenüber Acetessigäther und Ammoniak sich verschieden verhalten, geben sie mit *Phenylhydrazin* die normalen Hydrazide. Gleiche Moleküle der Nitroaldehyde und des Phenylhydrazins treten unter starker Erwärmung zusammen zu schön krystallisirenden Producten der Formel $C_6H_4(NO_2)-CH=N_2H-C_6H_5$. Das *Hydrazid* des *o-Mononitrobenzaldehyds* krystallisirt in rubinrothen, kleinen, bei 152° schmelzenden Prismen, das des *p-Mononitrobenzaldehyds* bildet dunkelgranatrothe Krystalle mit blauem Flächenschimmer vom Schmelzpunkt 155°, während das *Hydrazid* des *m-Derivates* scharlachroth ist und bei 120° schmilzt.

W. v. Miller[1]) berichtete über *Mononitrosalicylaldehyde*. Er

[1]) Ber. 1887, 1927; vgl. C. Taege, diesen JB. S. 1380.

nitrirte Salicylaldehyd [1]), indem Er zu dem in Eisessig (5 Thln.) gelösten Aldehyd (1 Thl.) langsam rauchende Salpetersäure (1,5 Thle.) unter guter Kühlung zufliefsen liefs. Durch Eingiefsen in Eiswasser erstarrt der Nitroaldehyd sehr schnell; die Ausbeute ist quantitativ. Zur Trennung der beiden entstandenen *isomeren* Nitroaldehyde wurden 100 g des Gemisches in 750 ccm Wasser eingetragen, die 25 g Natriumhydroxyd gelöst enthalten. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade erhält man eine rothbraune Lösung, aus welcher nach 12stündigem Stehen rothgelbe Nadeln, ein Gemenge der *Natriumsalze* beider Nitroaldehyde, ausfallen. Werden dieselben in der zur Lösung nöthigen Menge heifsen Wassers gelöst, so scheiden sich beim Erkalten gelbe, feine Nadeln eines *Natriumsalzes*, $C_7H_4O_4NNa.2H_2O$, ab. Durch Ansäuern wird aus demselben ein *Mononitrosalicylaldehyd* frei gemacht, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure völlig weifs ist und bei 126° schmilzt. Beim Eindampfen der Mutterlauge des ersteren Salzes krystallisiren ziegelfarbene, feine Nadeln aus, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser orangeroth werden und ein *Natriumsalz* der Formel $C_7H_4O_4NNa$ darstellen. Der daraus frei gemachte *Mononitrosalicylaldehyd* schmilzt bei 109 bis 110°. Durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge konnte kein dritter Aldehyd gewonnen werden, wohl aber ein Körper, der bei 140 bis 145° schmolz und sich als *Mononitrooxybenzoësäure* erwies. — Zur Feststellung der Constitution beider Nitroaldehyde wurden dieselben durch Chromsäure in essigsaurer Lösung oxydirt. Durch Oxydation des *Nitroaldehyds vom Schmelzpunkt 109°* resultirte eine bei 135° schmelzende Säure, welche ihren Eigenschaften nach mit der von Hübner [2]) beschriebenen *m-(3)-Nitrosalicylsäure* identisch ist, weshalb diesem Aldehyd die Constitution eines *m-(3)-Mononitrosalicylaldehyds*,

$$\overline{CH=C(NO_2)_{[3]}-C(OH)_{[2]}=C(CHO)_{[1]}-CH=CH},$$

zukommt. Der *Nitroaldehyd vom Schmelzpunkt 126°* lieferte durch Oxydation eine bei 226° schmelzende Säure, deren Eigenschaften

1) Vgl. Mazzara, JB. f. 1876, 488. — 2) JB. f. 1879, 681.

mit denjenigen der *m-(5)-Nitrosalicylsäure* übereinstimmen, welche gleichfalls von Hübner[1]) beschrieben ist. Dieser Aldehyd besitzt demnach die Constitution eines *m-(5)-Mononitrosalicylaldehyds*,

$$\overline{CH=CH-C(OH)_{[2]}=C(CHO)_{[1]}-CH=C}(NO_2)_{[5]}.$$

Derselbe und F. Kinkelin[2]) studirten die *nitrirten o-Cumaraldehyde.* Während nach F. Tiemann und A. Kees[3]) Salicylaldehyd mit Acetaldehyd sich nicht condensirt, gelang es Ihnen nachzuweisen, dafs *nitrirter Salicylaldehyd* nach der Methode von L. Claisen[4]) zu *nitrirten o-Cumaraldehyden* condensirt werden kann. *Mononitrocumaraldehyd vom Schmelzpunkt 200°* (CH=CH –CHO : OH : NO_2 = 1 : 2 : 5). Die Lösung von 100 g des lufttrockenen Natriumsalzes des m-(5)-Nitrosalicylaldehyds in 2½ Liter Wasser wird, mit 60 g Acetaldehyd und 150 g 10 procentiger Natronlauge versetzt, 6 Stunden stehen gelassen. Die durch 105 g 20 procentiger Salzsäure bewirkte Fällung wird nach 12 Stunden abfiltrirt, mit Aether gewaschen und das rückständige Pulver unter Anwendung von Thierkohle aus heifser, verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Der Nitrocumaraldehyd löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, schwieriger in Aether, sehr schwer in heifsem Wasser mit gelber Farbe; aus letzterem wird er in büschelförmigen, gelben Nadeln erhalten, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen. Die *Phenylhydrazinverbindung*, $C_{15}H_{13}N_3O_3$, bildet orangefarbene, concentrisch gruppirte Blättchen vom Schmelzpunkt 235°. Das *Natriumsalz*, rothe Täfelchen, ist in Wasser leicht, in verdünnter Natronlauge schwer löslich. — *Mononitrocumaraldehyd vom Schmelzpunkt 133°* (CH=CH–CHO : OH : NO_2 = 1 : 2 : 3). In derselben Weise wie der obige, aber aus dem Natriumsalz des m-(3)-Nitrosalicylaldehyds dargestellt, krystallisirt dieser Nitrocumaraldehyd aus heifser, verdünnter Essigsäure in goldgelben, glänzenden Nadeln, die sich ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, weniger in Aether lösen. In heifsem Wasser ist er ziemlich mit intensiv oranger Farbe löslich und krystallisirt daraus in langen, feinen Nadeln. Die wässerige

[1]) JB. f. 1879, 681. — [2]) Ber. 1887, 1931. — [3]) JB. f. 1885, 1762 f. — [4]) JB. f. 1884, 1049.

Lösung färbt die Haut ziegelroth. Sein *Phenylhydrazid* krystallisirt aus Alkohol in rothen, bei 157° schmelzenden Blättern. Das *Natriumsalz* löst sich in Wasser mit rother Farbe; es ist durch Natronlauge in rothen Nädelchen fällbar, die sich beim Erwärmen zersetzen.

Ferner berichtete C. Taege[1]) über *Mononitrosalicylaldehyde* und *Mononitrocumarine*. Als Derselbe Salicylaldehyd nach der Vorschrift Mazzara's[2]) durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure nitrirte, zeigte es sich, daſs nicht aller Aldehyd in das Nitroproduct übergeführt wurde. Vollständig gelang dies durch tropfenweises Einbringen desselben in rauchende Salpetersäure unter Eiskühlung. In beiden Fällen war Nitrosalicylsäure als Nebenproduct gebildet worden; dieselbe wurde auf dreierlei Art entfernt: mit kohlensaurem Baryum, durch Behandeln mit Wasserdämpfen oder mit Kaliumdisulfit. Die erste Methode — ***mononitrosalicylsaures Baryum*** löst sich mit tief gelber Farbe in Wasser — hat den Nachtheil, daſs ein Theil des Nitroaldehyds mit kohlensaurem Baryum eine Verbindung eingeht und dadurch verloren wird. Die Trennung durch Behandeln mit Wasserdämpfen, mit denen der Nitroaldehyd, nicht aber die Nitrosäure flüchtig ist, liefert denselben in groſser Reinheit, doch ist die Ausbeute weniger gut. Am besten eignet sich die dritte Methode, nach welcher der rohe Nitroaldehyd, in etwas Aether gelöst, mit Kaliumdisulfit[3]) versetzt wird. Nach dem Waschen mit Aether und Alkohol zeigte die *Disulfitverbindung* eine weiſse Farbe (nach Bertagnini[4]) ist sie gelb). Da der Nitrosalicylaldehyd auch mit kohlensaurem Kalium eine Verbindung bildet, so wird die Disulfitverbindung mittelst Schwefelsäure zerlegt und die Flüssigkeit, ohne die schweflige Säure zu entfernen, mit Aether ausgeschüttelt. Bei dem Versuch, die schweflige Säure durch Kochen oder mittelst eines Wasserdampfstromes zu entfernen, veränderte sich der Nitroaldehyd und es entstand ein Körper,

---

[1]) Inaug.-Dissert., Marburg 1887; Ber. 1887, 2109. Vgl. W. v. Miller, Ber. 1887, 1927 und diesen JB. S. 1377. — [2]) JB. f. 1876, 488. — [3]) Taege schreibt in den Ber. *Natrium*disulfit. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 85, 196; in den JB. nicht übergegangen.

der grofse Aehnlichkeit mit Brigel's[1]) *hydrazosalicyliger Säure* besafs. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt der Nitrosalicylaldehyd, welcher nach der Methode Mazzara's[2]) durch die verschiedene Krystallisationsfähigkeit der Baryumsalze in die beiden *Isomeren* zerlegt wurde. Das zuerst abgeschiedene *Baryumsalz*, orangefarbene, glänzende Krystalle, enthält einen *Mononitrosalicylaldehyd vom Schmelzpunkt 107°* (nach Mazzara 105 bis 107°, nach v. Miller 109°), das zweite rothe *Baryumsalz* einen *Mononitrosalicylaldehyd*[3]) *vom Schmelzpunkt 123°* (nach Mazzara 123 bis 125°, nach v. Miller 126°). — Von dem letzteren Aldehyd (Schmelzpunkt 123°) wurden dargestellt ein *gelbes Baryumsalz* mit 3 Mol. H_2O und ein *rothes Baryumsalz* mit 6 Mol. H_2O; ein *Calciumsalz*, hellgelbe Nadeln, mit 2 Mol. H_2O; ein *Silbersalz*, feine, gelblichgrüne Nadeln, mit 2 Mol. H_2O; ein *Bleisalz* mit 10 Mol. H_2O (gelb), sowie verschiedene *Kupfersalze* (grün); *Zink-* und *Magnesiumsalze* (gelbe Warzen); von dem bei 107° schmelzenden Aldehyd wurden erhalten ein gelbes *Baryumsalz* und ein *Calciumsalz*, beide mit 2 Mol. H_2O; ferner ein *Kupfer-*, *Blei-* und *Silbersalz*. Die *Phenylhydrazinverbindung* des höher schmelzenden Nitroaldehyds, hellgelbe[4]), kleine, rhombische Säulen, löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, ist unlöslich in Wasser, brennt mit leuchtender Flamme, läfst sich nicht sublimiren und schmilzt bei 186°. Das *Phenylhydrazid* des niedriger schmelzenden Nitroaldehyds bildet dunkelbraune Nädelchen vom Schmelzpunkt 165°; Aussehen und Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei der isomeren Verbindung. — Zum Nachweis der Stellung der Nitrogruppe wurden die Nitroaldehyde mit Kaliumpermanganat oxydirt, und zwar der höher schmelzende in neutraler, der andere in alkalischer Lösung; der erstere lieferte eine *Mononitrosalicylsäure* vom Schmelzpunkt 226 bis 228° ($COOH : OH : NO_2 = 1:2:5$), der zweite eine solche vom Schmelzpunkt 125° ($COOH : OH : NO_2 = 1 : 2 : 3$), ein Resultat,

[1]) JB. f. 1865, 372. — [2]) l. c. — [3]) In den Ber. wird der Schmelzpunkt zu 125° angegeben; in der Dissertation steht bald 123 bald 125°. — [4]) Auch diese Angabe stimmt nicht mit der in den Ber. überein; dort heifst es „braun“.

welches mit dem von v. Miller gefundenen übereinstimmt. — Die Versuche zur Reduction der Nitrogruppe beider Nitroaldehyde verliefen sämmtlich resultatlos. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung des Nitroaldehyds (Schmelzpunkt 123°) schied sich ein schwefelhaltiger Körper in Form eines feinen, gelben Pulvers ab. — Ebensowenig konnte eine *Synthese* der Nitrosalicylaldehyde nach der Chloroformreaction von Tiemann und Reimer[1]) mittelst o-Nitrophenol oder p-Nitrophenol realisirt werden. — *Mononitrocumarin* erhielt Taege durch Behandeln von Cumarin mit rauchender Salpetersäure bei 50°, Eingiefsen der erhaltenen Lösung in Wasser und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol, in weifsen, feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 187°, nach dem Sublimiren 183° (Bleibtreu[2]) fand 170°). Es löst sich leicht in Alkalien, in Aether und Alkohol schwer, in Chloroform leichter, in Wasser beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr. Zur Feststellung der Constitution wurde das Nitrocumarin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt. Es resultirte *unsymmetrische m-Mononitrosalicylsäure*[3]) vom Schmelzpunkt 228°; das nitrirte Cumarin kann demnach als *m-Mononitrocumarin* bezeichnet werden. — Zur Reduction wurde das Nitrocumarin in überschüssigem Ammoniak gelöst und zur heifsen Lösung so lange Ferrosulfat zugesetzt, bis der entstandene Niederschlag rein schwarz aussah. Aus dem Filtrate schieden sich die schon von Frapoli[4]) beschriebenen, hellgelben Nadeln des *Monoamidocumarins* ab, welche bei 161° schmolzen (Frapoli fand 168°). Es löst sich in kaltem Wasser schwer, leicht beim Erwärmen, ebenso in heifsem Alkohol; in Aether und Chloroform ist es unlöslich. Das *salzsaure Salz* ist in Wasser löslich, das *Platindoppelsalz*, $(C_9H_7NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, schwer löslich. Das letztere bildet dicke, rothe Nadeln, die von heifsem Wasser gelöst, beim Kochen damit aber zersetzt werden. — Versuche, welche Taege ausführte, um von dem Nitrocumarin zur *Mononitrocumarsäure* zu gelangen, oder ein *Thionitrocumarin*

1) JB. f. 1876, 485. — 2) Ann. Chem. Pharm. 59, 191. — 3) Hübner, JB. f. 1879, 681. — 4) JB. f. 1855, 555.

nach dem Vorgange F. Tiemann's [1]) darzustellen, blieben erfolglos. — Er konnte das Nitrocumarin nach Perkin's [2]) Methode nicht bromirt erhalten, auch nicht, als Er den Schwefelkohlenstoff durch Chloroform ersetzte. Dagegen gewann Er ein *Dibromnitrocumarin* durch Einwirkung von Bromdampf auf Nitrocumarin. Das Bromid bildet weifse Prismen, die bei 151° unter Abscheidung von freiem Brom schmelzen; es löst sich in Alkohol, Chloroform, Aether, schwierig in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. — Beim Erhitzen der beiden *Mononitrosalicylaldehyde* mit Acetanhydrid und frisch entwässertem Natriumacetat auf dem Wasserbade unter Rückflufs wurden nicht die entsprechenden Nitroacetcumarsäuren, sondern *acetylirte Nitrosalicylaldehyde* gebildet, welche grofse Aehnlichkeit mit einander hatten und bei 112° resp. 110° schmolzen; beide spalteten durch Erhitzen mit Wasser unter Druck die unveränderten Nitroaldehyde vom Schmelzpunkt 123° resp. 107° wieder ab. Es konnte aber durch Kochen auf freiem Feuer die Perkin'sche Synthese auch hierbei verwirklicht werden. Der höher schmelzende Nitroaldehyd (Schmelzpunkt 123°) lieferte ein *Mononitrocumarin*, welches den Schmelzpunkt 183° zeigte und mit dem durch directe Nitrirung des Cumarins erhaltenen Producte (siehe vorige S.) vollkommen identisch war. In alkalischer Lösung mit Permanganat oxydirt, gab es die Nitrosalicylsäure vom Schmelzpunkt 228°. Der Analogie nach wäre das aus dem anderen Nitroaldehyd (Schmelzpunkt 107°) entstehende Product, welches bei 172° schmolz, ebenfalls als ein *Mononitrocumarin* [3]) anzusprechen, wenn dies auch nicht durch die Analyse bestätigt werden konnte.

F. Münchmeyer [4]) beschrieb *Reactionen einiger Dialdehyde und Ketone.* Die Beobachtung Westenberger's [5]), welche Zelinsky [6]) durchaus bestätigen konnte, dafs nämlich das *Terephtalaldoxim* mit *Chloracetyl* nicht Terephtalnitril, sondern einen sehr

---

[1]) JB. f. 1886, 1466. — [2]) Ann. Chem. 157, 116; in den JB. nicht übergegangen. — [3]) In den Ber. giebt Taege an, dafs dieses Product bei der Oxydation eine *Nitrosalicylsäure* vom Schmelzp. 145° lieferte. — [4]) Ber. 1887, 507. — [5]) JB. f. 1883, 635. — [6]) Dieser JB. aromatische Säuren.

beständigen Acetylester liefert, hat Münchmeyer veranlafst, diese Reaction auf isomere Aldoxime auszudehnen. Zunächst liefs Er *salzsaures Hydroxylamin* (3 Mol.) auf *Isophtalaldehyd* (1 Mol.) unter Zusatz von 3 Mol. Natriumhydroxyd in wässeriger Lösung einwirken. Der dazu benutzte *Isophtalaldehyd*[1]) schmolz bei 113 bis 114°, bildete krystalline Blättchen, die genau wie Benzoësäure aussahen, alle Farbenreactionen der Aldehyde und mit Permanganat reichlich Isophtalsäure gaben. Nach beendigter Reaction wurde die Flüssigkeit durch Aether erschöpft und der durch Verdunsten des letzteren erhaltene Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt, wobei weifse, glänzende Blättchen des *Isophtalaldoxims*, $C_6H_4(CH=NOH)_2$, vom Schmelzpunkt 211 bis 212° erhalten wurden. Wird zu einem Ueberschufs von *Acetylchlorid* das fein gepulverte Aldoxim allmählich zugefügt, auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Verjagen des überschüssigen Acetylchlorids Wasser zugegeben, so entsteht ein Niederschlag, der sich, aus heifsem Alkohol umkrystallisirt, als reines *m-Dicyanbenzol*, kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 151 bis 152°, erwies: $C_6H_4(CH=NOH)_2 + 2CH_3-COCl = 2HCl + C_6H_4(CN)_2 + 2CH_3-COOH$. Demnach reagirt das Isophtalaldoxim ganz normal, wie die übrigen Aldoxime und verhält sich verschieden von dem isomeren Terephtalaldoxim. Der *Aethyläther*, $C_6H_4(CH=NOC_2H_5)_2$, desselben, in bekannter Weise mittelst Natriumäthylat und Jodäthyl erhalten, bildet kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 165°, der *Methyläther*, $C_6H_4(CH=NOCH_3)_2$, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 77°. — Ferner wurde *o-Phtalaldehyd*[2]) (1 Mol.) der Einwirkung von *salzsaurem Hydroxylamin* (4 Mol.) unterworfen; es wurde Natriumhydroxyd (4 Mol.) zugegeben und

---

[1]) Von Faust dargestellt. — [2]) Den *o-Phtalaldehyd* hatte gleichfalls Faust dargestellt. Er bildet ein farbloses, durchsichtiges, etwas dickliches Oel von schwachem Bittermandelölgeruch, das sich bei der Destillation theilweise zersetzt und durch Permanganat zu Phtalsäure oxydirt wird. Er zeigt die Reactionen der Aldehyde, seine alkoholische Lösung giebt mit fuchsinschwefliger Säure eine violette Färbung und mit Anilin liefert es ein Condensationsproduct. Hjelt, JB. f. 1885, 742, hat wahrscheinlich den Aldehyd schon in Händen gehabt, während das von Colson und Gautier (JB. f. 1886, 641) erhaltene Product unrein war.

in alkoholischer Lösung ein Tag unter Rückfluſs auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heiſsem Alkohol bildet das erhaltene *o-Phtalaldoxim*, $C_6H_4(CH=NOH)_{2[1,2]}$, kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 245°. Es scheint somit, daſs alle bis jetzt bekannten *Dialdehyde* sich mit 2 Mol. Hydroxylamin zu wohl charakterisirten und gut krystallisirenden Verbindungen vereinigen. — Da nach Seinen [1]) früheren Untersuchungen Tetramethyldiamidobenzophenon nur mit Hydroxylamin, dagegen nicht mit *Phenylhydrazin* reagirt, so prüfte Er auch andere *nitrirte* und *amidirte Ketone* auf ihr Verhalten gegen diese Reagentien. Doch konnte Er keine Gesetzmäſsigkeit nachweisen, indem vorgenannter Körper [2]) die einzige Ausnahme von der Regel zu bilden scheint, und die anderen untersuchten Ketone mit beiden Reagentien Verbindungen eingehen. — Zur Darstellung der *Isonitrosoverbindung* des *β-Dinitrobenzophenons*, $(C_6H_4NO_2)_2C=NOH$, wurde 1 Mol. desselben mit 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 3 Mol. Natriumhydroxyd in concentrirter, alkoholischer Lösung einen Tag lang unter Rückfluſs gekocht. Wasser fällt, nach dem Abdestilliren des gröſsten Theils des Alkohols, eine harzige Masse, die, durch Thierkohle gereinigt und aus heiſsem Alkohol umkrystallisirt, kleine, goldgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 205 bis 207° liefert. — Läſst man *salzsaures Phenylhydrazin* (2 Mol.), in wenig Wasser gelöst, auf festes *β-Dinitrobenzophenon* (1 Mol.) einwirken, so bildet sich nach einigem Stehen eine rothe, harzige Masse, die in heiſsem Wusser unlöslich, in heiſsem Alkohol schwer löslich ist, aus Eisessig sich als schweres, rothes Pulver ausscheidet und Fehling'sche Lösung leicht reducirt. Diese *Phenylhydrazinverbindung*, $(C_6H_4NO_2)_2C=N-NH-C_6H_5$, schmilzt bei 219 bis 220°. — Die *Isonitrosoverbindung* des *β-Diamidobenzophenons*, $(C_6H_4NH_2)_2C=NOH$, wird erhalten, wenn 2 Mol. des Ketons mit 3 Mol. salzsauren Hydroxylamins in wenig Alkohol gelöst und unter Zusatz eines Tropfens concentrirter Salzsäure einen Tag lang erhitzt werden. Nach theilweiser Verjagung des Alkokols, sowie nach dem Zufügen von Wasser und

[1]) JB. f. 1886, 860. — [2]) Vgl. dagegen J. H. Ziegler: *Ueber das Hydrazid des Tetramethyldiamidobenzophenons.* Dieser JB. S. 1199 f.

etwas Ammoniak wird mit Aether ausgezogen und der beim Verdunsten des letzteren erhaltene Körper aus Aether umkrystallisirt. Er zeigt den Schmelzpunkt 177 bis 178°. — Werden 2 Mol. des Ketons mit 3 Mol. salzsauren Phenylhydrazins und einem Tropfen concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade einen Tag lang gekocht, so fällt auf Zusatz von Wasser ein amorpher Niederschlag aus, der beim Zufügen von Ammoniak sich noch reichlicher bildet. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man schöne gelbe Nadeln der *Phenylhydrazinverbindung* des *β-Diamidobenzophenons*, $(C_6H_4NH_2)_2C=N-NH-C_6H_5$, vom Schmelzpunkt 183°. — Durch Kochen von *p-Monoamidoacetophenon* (1 Mol.) mit salzsaurem Hydroxylamin (2 Mol.) unter Zusatz von Alkohol und einiger Tropfen concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade, sowie nachherigem Zufügen von Wasser wird, beim Ausziehen der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Aether, nach Verdunsten desselben ein krystallinischer Körper erhalten, der, aus Alkohol umkrystallisirt, kleine Nadeln des *Isonitroso-p-amidoacetophenons*, $[-C_6H_4NH_{2[4]}, -CH_{3[1]}]=C=NOH$, vom Schmelzpunkt 147 bis 148° ergiebt. — Wird 1 Mol. p-Amidoacetophenon mit salzsaurem Phenylhydrazin (2 Mol.) in wenig Alkohol gelöst, mit einem Tropfen Salzsäure versetzt und das Ganze einen Tag lang am Rückflufskühler gekocht, so entsteht beim Erkalten der Flüssigkeit ein rother Niederschlag, der das *salzsaure Salz* des *p-Monoamidoacetophenon-Phenylhydrazids*, $[-C_6H_4NH_2, -CH_3]=C=N-NH-C_6H_5 . HCl$, vorstellt. Dasselbe bräunt sich beim Erhitzen und geräth bei 205 bis 207° in lebhaftes Sieden. — Aus Obigem folgt, dafs *Diketone* mit 1 oder 2 Mol. *Hydroxylamin* reagiren, und zwar wirken einige mit der Gruppe CO-CO versehene auf 1 Mol., einige, getrennte Carbonylgruppen enthaltende, auf 2 Mol. der Base. Ferner folgt, dafs alle *Ketone* mit *Hydroxylamin* und mit *Phenylhydrazin* reagiren, ausgenommen das *Tetramethyldiamidobenzophenon* [1]), $(CH_3)_2N-C_6H_4-CO-C_6H_4-N(CH_3)_2$. Kein *Lacton* reagirt mit Hydroxylamin, mit *Phenylhydrazin* aber reagirt das *Phtalid* so leicht wie ein Keton. Der

---

[1]) Vgl. dagegen Ziegler, diesen JB. S. 1199 f.

aus *Terephtalylchlorid* und *Zinkäthyl* erhaltene, wahrscheinlich *keton*artige Körper reagirt *nicht* mit Hydroxylamin, dagegen mit Phenylhydrazin.

Victor Meyer [1]) hat in einer Notiz über den *Isophtalaldehyd* constatirt, dafs in der That, wie es F. Münchmeyer [2]) gefunden, das Isophtalaldoxim mit Chloracetyl *m-Dicyanbenzol* liefert, während die isomere p-Verbindung bei gleicher Behandlung einen *Diacetyläther* giebt. Das erhaltene *Isophtalnitril* schmolz bei 158°. Nach Seinen Angaben krystallisirt reiner *Isophtalaldehyd* (dargestellt von Faust) in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 89 bis 90° (nach Münchmeyer 113 bis 114°). Er riecht schwach aromatisch, reducirt Silberlösung nur schwierig und giebt mit Fuchsinschwefligsäure eine sehr schön violettrothe Färbung. In kleiner Menge destillirt er unzersetzt. Mit Permanganat oxydirt, giebt er die gewöhnliche *Isophtalsäure*, deren *Methyläther* bei 64° schmolz. Das *Isophtalaldoxim*, durch Eintragen des Aldehyds in concentrirte wässerige Hydroxylaminlösung gewonnen, krystallisirt aus heifsem Wasser in hübschen Nadeln vom Schmelzpunkt 180° (nach Münchmeyer 211 bis 212°). Das *Dicyanbenzol* scheidet sich bei 12stündigem Stehen des Aldoxims mit dem doppelten Gewicht Acetylchlorid in zu Drüsen vereinigten Nadeln ab.

E. Bamberger und O. Boekmann [3]) untersuchten den *β-Naphtalinaldehyd.* Auf dem Wege zur Darstellung desselben gelangten Sie zu folgenden Körpern: *β-Naphtoëthiamid*, $C_{10}H_7-CSNH_2$, liefs sich erhalten, wenn *β-Naphtonitril*, aus *β-Diazonaphtalinchlorid* mit *Cyankupfer-Cyankalium* dargestellt, einige Tage in gut verschlossenen Flaschen mit Schwefelammonium bei 35 bis 40° digerirt wurde. Beim Eindunsten scheidet sich der Körper in büschelförmigen, seidenglänzenden und goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 149° ab. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, auch in heifsem Wasser, jedoch nicht ohne Zersetzung; denn beim Kochen mit Wasser entweicht Schwefelwasserstoff und es resultirt *β-Naphtonitril.* Ebenso

[1]) Ber. 1887, 2005. — [2]) Dieser JB. S. 1384. — [3]) Ber. 1887, 1115.

verhalten sich *α-Naphtoëthiamid* und *Benzoëthiamid*. Die *aromatischen Thiamide* zersetzen sich also unter diesen Bedingungen im umgekehrten Sinne ihrer Bildung $R-CSNH_2 = R-CN + H_2S$. Den gleichen Zerfall durch Erhitzen derselben hat L. Henry[1]) wahrscheinlich gemacht. — *β-Naphtylmethylamin*, $C_{10}H_7-CH_2-NH_2$. Zur Darstellung wurde die alkoholische Lösung des *Naphthoëthiamids* durch Zinkstaub und alkoholische Salzsäure bei 30 bis 40° reducirt. Sobald die gelbe Flüssigkeit entfärbt ist, wird, nach dem Abgiefsen vom Zinkstaub, der Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt, die Flüssigkeit mit Wasser versetzt, mit Aether das Thiamid und etwa zurückgebildetes Nitril entfernt, sodann durch Salzsäuregas das *Chlorhydrat des β-Naphtylmethylamins*, $C_{11}H_{12}NCl$, als weifser Krystallbrei niedergeschlagen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bildet das Salz breite, atlasglänzende, flache Prismen, welche in Alkohol leicht, in concentrirter Salzsäure schwer, in Aether unlöslich sind; es schmilzt unter Bräunung bei 260 bis 270°. Das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_7-CH_2-NH_2.HCl)_2.PtCl_4$, scheidet sich als voluminöse, eigelbe Flocken ab, die sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser lösen, aus welcher Lösung sie in feinen, dendritisch verzweigten Nädelchen niederfallen. Das *Pikrat* ist ein gelber, krystalliner Niederschlag, der sich in heifsem Wasser sehr viel leichter löst als in kaltem; es krystallisirt in zolllangen, goldgelben, glänzenden Nadeln. Die *freie Base* bildet, aus der mit Natronlauge versetzten Lösung des Chlorhydrats mit Aether ausgezogen, nach dem Verdunsten desselben im Vacuum wasserhelle, glänzende, dicke Prismen, die begierig Kohlensäure aufnehmen, vom Schmelzpunkt 59 bis 60°. Sie wird von kaltem Wasser wenig, von heifsem etwas leichter aufgenommen, dagegen löst sie sich leicht in Alkohol und Aether; beim Versetzen ihrer Salzlösungen mit Alkalien scheidet sich die Base in voluminösen, weifsen Flocken aus. Sie fällt aus *Kupfer-*, *Zink-* und *Blei*lösungen die Hydroxyde der betreffenden Metalle. — *β-Naphtylmethylalkohol*, $C_{10}H_7-CH_2-OH$, entsteht aus dem *β-Naphtyl-*

[1]) JB. f. 1869, 361; siehe auch Hofmann, Ber. 1878, 340 (im JB. f. 1878, 672 nicht erwähnt).

methylaminchlorhydrat vermittelst salpetrigsaurem Natrium. Wird die wässerige Lösung gleicher Moleküle beider Salze bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung gekocht, so kann aus der Flüssigkeit durch einen Dampfstrom der β-Naphtylmethylalkohol, welcher sich sofort in weifsen Blättchen abscheidet, übergetrieben werden. In Alkohol und Aether ist er leicht, weniger in siedendem, kaum in kaltem Wasser löslich; er schmilzt bei 80 bis 80,5°. — *β-Naphtalinaldehyd*, $C_{10}H_7$–CHO, wird erhalten bei der Oxydation des *β-Naphtylmethylalkohols* durch berechnete Mengen des Chromsäuregemisches. Aus der nach kurzem Erwärmen rein grünen Flüssigkeit führt ein Dampfstrom den Aldehyd über, der in Form glänzender, silberweifser Blättchen sofort niederfällt. Derselbe Aldehyd wurde bereits von Battershall[1]), sowie auch von K. E. Schulze[2]) erhalten. Der Schmelzpunkt des Aldehyds liegt zwischen 60,5 bis 61° (Battershall 59,5°, Schulze 59°). Er reducirt ammoniakalische Silberlösung, röthet fuchsinschweflige Säure und giebt mit *Dimethylanilin* und Chlorzink eine *Leukobase*, welche zu einem „*Naphtobittermandelgrün*" oxydirt werden kann. — In analoger Weise soll auch der α-Naphtalinaldehyd dargestellt werden.

A. Bernthsen und F. Muhlert[3]) stellten *Acridylaldehyd* und *Acridincarbonsäure* dar. Sie versuchten, den Aldehyd nunmehr[4]) vermittelst desjenigen Verfahrens darzustellen, welches von v. Miller und Spady[5]), ebenso von Einhorn[6]) beim Chinaldin in Anwendung gebracht worden war. Das zur letzteren Reaction nöthige *Methylacridinchloral* (*ω-Trichlor-β-oxypropylacridin*), $C_{13}H_8N$–CH_2–CH(OH)–CCl_3, wird erhalten, wenn gut getrocknetes, fein zerriebenes *Methylacridin* (60 g) in einer zur Lösung unzureichenden Menge Benzol (ungefähr 600 g) suspendirt und mit dem $1^1/_2$fachen der theoretisch nöthigen Menge wasserfreien Chlorals (etwa 70 g) auf dem Wasserbade erwärmt

---

[1]) JB. f. 1872, 452. — [2]) JB. f. 1884, 558. Bamberger nennt die Gruppe ($C_{10}H_7$—CH_2) *Naphtylmethyl*, Schulze dagegen *Naphtyl*, welche Bezeichnung gewöhnlich der Gruppe ($C_{10}H_7$) gegeben wird. — [3]) Ber. 1887, 1541. — [4]) Vgl. Bernthsen, JB. f. 1884, 678 ff., sowie Bernthsen und Hefs, in der JB. f. 1885, 936 besprochenen Abhandlung. — [5]) JB. f. 1885, 1551 f.; f. 1886, 1638 f. — [6]) JB. f. 1885, 1310 f.

werden. Bei 70 bis 75° ist das Methylacridin völlig gelöst und es scheidet sich ein gelber, sandiger Niederschlag ab, der mit Alkohol oder Benzol ausgewaschen wird. Durch Abdampfen der Mutterlaugen läſst sich noch eine geringe Menge desselben gewinnen; die Ausbeute entspricht nahezu der Theorie. Der Körper ist in Alkohol nur wenig löslich und krystallisirt daraus in blaſsgelben, schräg abgeschnittenen, derben Nadeln. Beim Erhitzen beginnt er sich bei 200° dunkler zu färben und zersetzt sich, weiter erhitzt, in Methylacridin und Chloral. Das im Molekül desselben enthaltene Wasser ist nicht als Krystallwasser vorhanden[1]), es hat daher wohl eine Art *Aldolcondensation* hier stattgefunden und der Körper besitzt die Constitution eines *ω-Trichlor-β-oxynormalpropylacridins.* Dasselbe ist in den üblichen Lösungsmitteln schwer, nur spurenweise löslich in verdünnten Säuren; es löst sich aber in concentrirter Schwefelsäure bei vorsichtigem Erwärmen ohne Zersetzung mit prächtiger, grüngelber Fluorescenz auf; beim Verdünnen mit Wasser krystallisiren kleine, grünlichgelbe Würfel aus, anscheinend ein *Sulfat* vorstellend. — *ms-Acridylacrylsäure*, $C_{13}H_8N{-}CH{=}CH{-}CO_2H$. Zur Darstellung wird die möglichst fein zerriebene Chloralverbindung in eine Mischung von viel überschüssiger, 20 procentiger Natronlauge mit etwa dem halben Volum Alkohol eingetragen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt, unter Lösung der Substanz, röthliche Färbung ein. Nach einer halben Stunde wird in die acht- bis zehnfache Menge Wasser gegossen, das abgeschiedene *Natriumsalz* der *Acridylacrylsäure* colirt, mit wenig Wasser ausgewaschen und dann durch kochendes Wasser in Lösung gebracht. Die verdünnte, erkaltete Lösung ist durch Ausziehen mit Aether von Spuren mitgelösten Methylacridins zu befreien, worauf beim Ansäuern mit Essigsäure die Acridylacrylsäure als lebhaft gelber, amorpher Niederschlag ausfällt. Sie ist ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlösliches, krystallines Pulver, welches nicht in gröſseren Krystallen erhalten werden kann, und hat

---

[1]) Vgl. v. Miller und Spady (l. c.): Condensationsproduct aus Chinaldin und Chloral.

sowohl sauren als basischen Charakter. Beim Erhitzen beginnt von 208° an Zersetzung unter Kohlensäureabspaltung und theilweiser Verkohlung; es destillirt ein brauner, basischer Körper von den Eigenschaften eines Acridins (wahrscheinlich *Vinylacridin*). Die Lösungen der *Alkalisalze* sind gelb gefärbt und zeigen beim Verdünnen schön grüne Fluorescenz. Das *Kaliumsalz* bildet feine, das *Natriumsalz* spiefsige Nadeln; beide sind in Wasser sehr leicht löslich, werden aber durch überschüssiges Alkali gefällt. Auch das *Ammoniumsalz* ist leicht löslich; es dissociirt beim Kochen der Lösung, ebenso beim Eintrocknen. Das *Silbersalz* ist ein gelber, amorpher, flockiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen oder längerer Belichtung schwärzt. Die Lösung des *neutralen Ammoniumsalzes* giebt mit Salzen der alkalischen Erden und Schwermetalle gefärbte Niederschläge. Mit Mineralsäuren, nicht mit Essigsäure, verbindet sich die Säure zu Salzen, die in Wasser leicht löslich sind; ihre Lösungen sind weingelb gefärbt und zeigen *keine* Fluorescenz. Das *salzsaure Salz*, $C_{16}H_{11}NO_2 . HCl$, krystallisirt in schönen, flachen Nadeln; wird die Lösung desselben mit saurem schwefligsaurem Natrium versetzt, so entsteht ein dichter, gelber, aus mikroskopischen Nädelchen bestehender Niederschlag: das *Sulfit der Säure.* Bromwasser erzeugt einen orangerothen, flockigen Niederschlag, der durch schweflige Säure wieder verschwindet. — In salzsaurer Lösung wird die Acridylacrylsäure durch Zinkstaub leicht reducirt zu *Hydroacridylacrylsäure* [1]), $C_{13}H_8$–H_2–N–CH=CH–CO_2H, welche nur noch sauren Charakter besitzt. Sie findet sich, da sie in Wasser fast unlöslich ist, nach der Reduction im Zinkstaub. Alkohol, Aether, Natronlauge lösen sie leicht; aus letzterer Lösung fällt sie durch Ansäuern in weifsen Flocken. Das sehr leicht lösliche *Natriumsalz* bildet flache Nadeln. — *Ms-Acridylaldehyd*, $C_{13}H_8N$–CHO. Nach der von Einhorn [2]) für die Gewinnung des o-Nitrobenzaldehyds aus o-Nitrozimmtsäure angegebenen Methode werden 15 g der Acridylacrylsäure in überschüssiger Sodalösung gelöst,

---

[1]) Durch weitere Reduction wird voraussichtlich eine *Hydroacridylpropionsäure* entstehen. — [2]) JB. f. 1884, 1038.

auf 750 ccm verdünnt, mit 500 ccm Benzol überschichtet und bei fast 0° mit einer nicht zu concentrirten Lösung von 15 g Permanganat versetzt. Man giefst von dem ausgeschiedenen Braunstein [1]), welcher mit Benzol nachgewaschen wird, ab, trennt die obere Schicht von der unteren, welche letztere mit Aether extrahirt und dann mit Essigsäure schwach angesäuert wird, wodurch etwas unangegriffene Oxalsäure wieder ausfällt. Der oberen (Benzol-) Schicht und den Aetherauszügen wird der gebildete Aldehyd durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen, wodurch das *salzsaure Salz* desselben in Form goldgelber, feiner Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem, schwach salzsäurehaltigem Wasser sich lösen, gewonnen wird. Aus dessen Lösung fällt auf Zusatz von verdünntem Alkali oder Ammoniak der *Acridylaldehyd* als lebhaft gelber, amorpher Niederschlag. Er löst sich in Wasser nur sehr wenig mit weingelber Farbe und blauer Fluorescenz; in Alkohol löst er sich, besonders beim Erwärmen, leicht, ohne Fluorescenz auf und krystallisirt daraus in feinen, gelben, seidenglänzenden Nädelchen. Im trockenen Zustande ist er anscheinend beständig, in feuchter Form oder in salzsaurer Lösung oxydirt er sich langsam zur Carbonsäure. Er löst sich auch leicht in Benzol und Aether; sein Schmelzpunkt liegt bei 139 bis 140°. Bei weiterem Erhitzen destillirt er theilweise unzersetzt. Durch Ammoniak wird seine verdünnte Lösung nicht verändert; sein Dampf reizt die Schleimhäute, ähnlich wie Acridin, und sein Pulver besitzt einen intensiv brennenden Geschmack. Er reducirt ammoniakalische Silberlösung; mit fuchsinschwefliger Säure tritt keine Rothfärbung auf. Das *salzsaure Salz*, $C_{14}H_9NO.HCl$, zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser. Es kann in Form von grofsen Säulen mit gelbrothbrauner Farbe und bläulichem Reflex, die sich an der Luft trüben, erhalten werden. Beim Erhitzen auf 160 bis 180°

---

[1]) Dem abfiltrirten Braunstein wird durch siedenden Alkohol eine andere *Verbindung* entzogen, deren Lösung durch eine prächtige, tief *lasurblaue* Fluorescenz ausgezeichnet ist. Beim Erkalten erhält man grüngelbe, atlasglänzende Nadeln, welche erst über 300° schmelzen, weder sauer noch basisch sind und anscheinend unzersetzt destilliren.

verkohlt es. Das *Nitrat* ist etwas schwerer löslich; feine, gelbe Nadeln, deren wässerige Lösung eine besonders schöne Fluorescenz zeigt. Das *Sulfat* ist auch ziemlich schwer löslich; schöne, goldgelbe, seidenglänzende Nadeln, die mit Wasser sich zersetzen. Das *Chromat* bildet feine, kurze Prismen, welche in ihrer eigenthümlichen Durchkreuzung an die Form einer Sanduhr erinnern. *Phenylhydrazid des Acridylaldehyds.* Werden Phenylhydrazin und der Aldehyd in salzsaurer Lösung zusammengebracht, so entsteht eine intensiv violette Färbung und feine, violette Nädelchen scheiden sich ab; durch Erwärmen wird die Reaction beendigt. Aus dem so gewonnenen *salzsauren Salz* wird die *freie Base* durch Digeriren mit Ammoniak als ein dem gefällten Schwefelantimon ähnlicher, amorpher oder krystalliner Körper erhalten. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich, aus welchem sie in feinen, eigenthümlichen, sechsseitigen Blättchen auskrystallisirt. Ihre *Salze* sind in Lösung violettblau gefärbt und können durch Umkrystallisiren in mikroskopischen, feinen, violetten, metallisch grünglänzenden Nädelchen erhalten werden. Dieselben sind in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem Wasser nur wenig, leicht in Alkohol löslich und zersetzen sich beim Behandeln mit Wasser. Die orangegelbe Lösung der *Base* in Aether hinterläfst beim Verdunsten auf Papier einen violetten Fleck. Das *Sulfat* hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{15}N_3 . H_2SO_4$. Bernthsen und Muhlert glauben, dafs hier *kein* Phenylhydrazid vorliegt, sondern ein durch intramolekulare Reaction entstandener *Azokörper*, indem die Base in schwach saurer Lösung Seide schön violett färbt und in ihrem Verhalten an das Amidoazobenzol erinnert. Durch kurzes Kochen mit Schwefelsäure oder Schwefelammonium wird die Base nicht verändert. — Mit *Phenylhydrazin-p-sulfosäure* tritt eine analoge Reaction ein; die entstehende *Sulfosäure* ist violett, in kaltem Wasser unlöslich, während das *Natriumsalz* gelb und in heifsem Wasser leicht löslich ist. — *Ms-Acridincarbonsäure*, $C_{13}H_8N{-}CO_2H$. Frisch gefälltes Silberoxyd (etwa das Doppelte der theoretisch nöthigen Menge) wird, in 5 procentiger Natronlauge suspendirt, auf dem Wasserbade erwärmt und der fein gepulverte Aldehyd allmählich

eingetragen. Sobald die gelben Partikelchen desselben verschwunden sind, wird abfiltrirt, und das weingelbe, blau fluorescirende Filtrat mit Essigsäure schwach angesäuert, wodurch lebhaft gelbe Flocken der Säure niederfallen. Die *m-s-Acridincarbonsäure* oder „*Acridylsäure*“ bildet schöne, atlasglänzende Nädelchen, ist in Wasser wenig, in Alkohol leichter löslich. Beim Erhitzen bleibt sie bis 300° unverändert, bei höherer Temperatur zerfällt sie in *Acridin* und Kohlensäure. Salze mit Säuren scheinen von ihr *nicht* zu existiren (Unterschied von der *Acridylacrylsäure* und *Acridylbenzoësäure*[1]). Die *Natrium-* und *Ammoniumsalze* sind in Wasser leicht löslich; ihre Lösung giebt mit Chlorbaryum und Salzen der schweren Metalle gefärbte Niederschläge. Die schwach gelbe Lösung der *Alkalisalze* zeigt bei starker Verdünnung eine schön blaue Fluorescenz (die Lösung des *acridylacrylsauren Natriums* fluorescirt grün). Dagegen fluorescirt die salzsaure Lösung der *Acridylsäure* und *Acridylacrylsäure nicht*, während diejenige der *Acridylbenzoësäure*, *Phenylacridindisulfosäure* und des *Acridins* schön grüne Fluorescenz zeigen.

Ketone; Lactone.

a) Ketone.

E. E. Wagner[2]) untersuchte *die Oxydation der Ketone.* In der Kälte wird *Methylbutylketon* sowohl durch Permanganat als auch durch Chromsäure zu *Buttersäure* und Essigsäure oxydirt; beim Erhitzen dagegen entsteht durch Oxydation mit der Chromsäuremischung, oder auch durch eine solche mit verdünnter Salpetersäure, mit Chromsäure (bei 150°), mit Permanganat (bei 100°) eine weitere, kohlenstoffreichere *Säure* (wahrscheinlich *Valeriansäure*). Daraus geht hervor, daſs der Verlauf der Oxydation nicht von dem Oxydationsmittel, sondern von der

---

[1]) JB. f. 1885, 936. — [2]) Chem. Centr. 1887, 531 (Ausz.).

Temperatur abhängt. Ein analoges Verhalten zeigt das *Aethylpropylketon*, nur dafs bei diesem Körper die Oxydation schon in der Kälte nach zwei Richtungen verläuft; bei höherer Temperatur wird jedoch mehr *Butter-* und *Essigsäure* gebildet als bei niedriger Temperatur.

C. Willgerodt[1]) berichtete *über die Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf Ketone und Chinone*. In Gemeinschaft mit A. Müller erhielt Er bei dieser Einwirkung aus *Aceton Duplo-Dithioaceton*, $[(CH_3)_2 CS_2]_2$, einen festen, in Wasser unlöslichen, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslichen Körper von widerlichem Geruch; leicht rein darstellbar, weil mit Wasserdämpfen flüchtig. Es schmilzt gegen 98° und siedet[2]), unter theilweiser Zersetzung, gegen 243°. — Die aus Chloroformlösung gewonnenen, farblosen, stark glänzenden Krystalle des *Duplo-Dithioacetons* gehören nach C. C. Stuhlmann dem tetragonalen System an [$a:c = 1:08675$; Formel C; beobachtete Formen: $o = (111) P$, $p = (100) \infty P \infty$; Spaltbarkeit nach (111)]. — Das Duplo-Dithioaceton wird dargestellt durch Stehenlassen von Aceton mit gelbem Schwefelammonium; es scheiden sich Oeltröpfchen ab, welche, nach 24 Stunden gesammelt, in den festen Körper übergehen. — *α-Naphtylmethylketon* führt, wie im Verein mit P. E. Feist nachgewiesen wurde, zu dem *Körper* $C_{12}H_{11}NO$, welchen Willgerodt als ein *Ketonimid*, =C=[–O, –NH], anspricht. Er entsteht, wenn 5 g des Ketons mit 12 g gelbem Schwefelammon und 2 g Schwefelpulver drei bis vier Tage auf 210 bis 230° in geschlossenen Röhren erhitzt werden. Der Körper ist durch Kochen mit Wasser zu reinigen; er löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und bildet farblose, kleine Nädelchen, die bei 154° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Mit *Amido-α-naphtylmethylketon* und *α-Naphtylacetoxim*[3]) ist derselbe isomer. Der Körper besitzt keine basischen Eigenschaften; beim Kochen mit Kalilauge entwickelt er Ammoniak. — Durch Erhitzen von

---

[1]) Ber. 1887, 2467. — [2]) Das von Wislicenus entdeckte *Duplothioaceton*, $[(CH_3)_2CS]_2$, siedet bei 183 bis 185°; JB. f. 1869, 514. — [3]) JB. f. 1886, 1650.

5 g *Methyl-m-xylylketon*, gelöst in 5 g Alkohol, mit 15 g gelbem Schwefelammon und 2 g Schwefelpulver im geschlossenen Rohre auf 230° während vier Tagen wird der *Körper* $C_{19}H_{13}NO$, welcher feine, weiſse Nädelchen vom Schmelzpunkt 183° vorstellt, gebildet. Er ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol löslich, in Petroläther unlöslich. Er sublimirt leicht und entwickelt beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak. Diese Versuche wurden von M. Oehmigen ausgeführt. — *Acetophenon* lieferte mit gelbem Schwefelammon einen in farblosen Blättchen krystallisirenden *Körper* vom Schmelzpunkt 152°. — 5 g *p-Tolylphenylketon* ergaben beim Erhitzen mit 15 g gelbem Schwefelammon und 3 g Schwefelpulver während dreier Tage auf 310 bis 330° das *p-Tolylphenylmethan* vom Siedepunkt 279 bis 280° (uncorr.). Diese Versuche stellte Er in Gemeinschaft mit Vogt an. — Endlich wurden auch einige Chinone in ihrem Verhalten gegen Schwefelammon geprüft. *Anthrachinon* liefert *Anthranol* (Schmelzpunkt 163°) und Anthracen, *Benzochinon* und *Toluchinon* werden in alkoholischer Lösung zu Hydrochinonen reducirt; in der Hitze geht das *Chinon* mit gelbem Schwefelammon in einen blauvioletten *Farbstoff* über; *α-Naphtochinon* liefert ein rothes Pulver, das erst gegen 300° unter Zersetzung schmilzt; *β-Naphtochinon* wird gleichfalls von gelbem Schwefelammon schon in der Kälte angegriffen.

Nachdem L. Claisen [1]) u. A. gezeigt, mit welcher Leichtigkeit in Ketonen der Wasserstoff der dem Carbonyl benachbarten Methylgruppe durch Radicale aromatischer Aldehyde vertretbar ist, versuchte Er *die Einführung von Säureradicalen in Ketone* [2]) zu realisiren, was Ihm auch durch Einwirkung alkoholfreien *Natriumäthylats* auf Gemische von *Ketonen* mit *Säureäthern* gelang. In der That entstehen beim Zusammenbringen von *Benzoësäureäther* mit *Aceton* oder *Acetophenon* und Natriumäthylat *Benzoylaceton* [3]) resp. *Benzoylacetophenon* [4]) und zwar nach folgenden Gleichungen $C_6H_5-COOC_2H_5 + CH_3-CO-CH_3 = C_6H_5-CO-CH_2-CO-CH_3 + C_2H_5-OH$; $C_6H_5-COOC_2H_5 + CH_3-CO-C_6H_5 = C_6H_5-CO$

[1]) JB. f. 1881, 580 f., 621 ff.; f. 1883, 968 f.; f. 1884, 1049; vgl. auch JB. f. 1876, 499; Pinner, JB. f. 1881, 608 ff.; f. 1882, 754 f. — [2]) Ber. 1887, 655. — [3]) Vgl. JB. f. 1883, 983 f. — [4]) Vgl. JB. f. 1882, 764.

$-CH_2-CO-C_6H_5 + C_2H_5-OH$. Vermischt man Natriumäthylat mit Benzoëäther und Acetophenon, so erstarrt die anfangs dünnflüssige Mischung zu einer hellgelben, krystallinen Masse des *Natriumsalzes des Benzoylacetophenons* (*Dibenzoylmethans*). Durch Ausziehen mit Wasser, später mit verdünnter Natronlauge, entsteht eine gelbe Lösung, aus welcher Kohlensäure fast reines *Dibenzoylmethan* (50 Proc. des angewandten Acetophenons) abscheidet. Nicht so glatt erfolgt die Umsetzung zwischen *Acetophenon* und *Kohlensäureäther*, indem dabei aufser *Benzoylessigäther* noch ein höher siedender Körper in erheblicher Menge gebildet wird. — Ferner gelingt es, *Nitrosoketone* aus Gemischen von *Ketonen* mit *Salpetrigsäureäthern* darzustellen, zu welcher Reaction nicht einmal alkoholfreies Natriumäthylat erforderlich ist. Wird z. B. Natrium in dem 20fachen Gewicht Alkohol gelöst, *Acetophenon* nebst *Amylnitrit* zugefügt und läfst man diese Mischung in gut *verschlossenen* Gefäfsen [1]) bei niedriger Temperatur stehen, so erstarrt dieselbe nach 12 bis 24 Stunden zu einem dicken Brei von rothbraunem *Natriumsalz des Nitrosoacetophenons* [2]): $C_6H_5-CO-CH_3 + C_2H_5-ONa + C_5H_{11}O-NO = C_6H_5-CO-CH=N-ONa + C_2H_5-OH + C_5H_{11}-OH$. Nach dem Auswaschen mit Aether wird durch Zersetzen der wässerigen Lösung mittelst Essigsäure das *Nitrosoketon* selbst erhalten. Dasselbe bildet hübsche, bei 126 bis 127° schmelzende prismatische Krystalle, deren Lösung in Schwefelsäure durch Phenol intensiv gelbroth gefärbt wird. Es ist eine ziemlich starke, in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak mit hellgelber Farbe lösliche und aus diesen Lösungen durch Kohlensäure nur unvollständig abscheidbare Säure. Beim Erhitzen für sich zerfällt es leicht in Benzoësäure und Blausäure. — Auch für die Condensationen der *Ketone* mit *Aldehyden* bieten die *Natriumalkylate* ein vorzügliches Mittel dar. 12 g *Acetophenon* und 10,5 g *Benzaldehyd*, vermischt mit 3 ccm einer 20procentigen *Natriummethylatlösung*, ergaben, bei Winterkälte einige Tage stehen gelassen, einen Krystallbrei von 17 g *Benzalacetophenon* [3]),

---

[1]) Vgl. Bertoni, JB. f. 1882, 646. — [2]) Vgl. damit die Bildung von Nitrosophenolnatrium: Walker, JB. f. 1884, 966 f. — [3]) Siehe auch L. Claisen und G. Schmidt, JB. f. 1881, 625.

C_6H_5–CO–CH=CH–C_6H_5 (Schmelzpunkt 57°); Ausbeute ungefähr 90 Proc. der Theorie.

In Gemeinschaft mit C. Beyer hat L. Claisen[1]) diese Untersuchung fortgesetzt. Um die Allgemeinheit obiger Reaction an weiteren Beispielen nachzuweisen, wurden namentlich die aus Säureäthern und Ketonen entstehenden *β-Diketone*, R–CO–CH_2–CO–R, näher untersucht. — *Acetophenon* und *Essigäther*. Das bei dieser Condensation erhaltene *Acetylacetophenon* zeigte sich vollkommen identisch mit dem aus Benzoëäther und Aceton gewonnenen *Benzoylaceton*[2]); erstere Reaction verläuft indeſs viel glatter als letztere. Es stimmt dies durchaus mit der Beobachtung E. Fischer's[3]) und seiner Mitarbeiter, daſs nämlich Benzoylaceton durch Alkalien wieder in dieselben Componenten (Acetophenon und Essigsäure), aus welchen es sich am leichtesten bildet, gespalten wird. Die *Spaltung*[4]) derartiger Condensationsproducte bietet daher einen erwünschten Anhalt für die zweckmäſsigste Art ihrer *Synthese*. *Benzoylaceton* wird dargestellt durch Zufügen von Acetophenon (1 Mol.) zu einem mit Eis gekühlten Gemische von alkoholfreiem Natriumäthylat (1 Mol.) und Essigäther (etwa 2 Mol.). Der mit Aether verriebene, fein krystalline, hellgelbliche Brei von *Benzoylacetonnatrium* wird abgesaugt, darauf die wässerige Lösung des Salzes mit Essigsäure zersetzt, wobei sich das *Benzoylaceton* als kleine, weiſse Prismen (Schmelzpunkt 60 bis 61°; Siedepunkt 260 bis 262°) abscheidet; Ausbeute 80 bis 90 Proc. vom angewandten Acetophenon. Die Identität desselben mit *Acetylacetophenon* wurde noch nachgewiesen durch Darstellung der *Imidoverbindung* $C_{10}H_{10}O$=NH, welche leicht[5]) durch Stehenlassen des Diketons mit alkoholischem Ammoniak erhalten werden konnte, und zwar in Form wasserklarer, stark glänzender Krystalle vom Schmelzpunkt 143°. Nach

---

[1]) Ber. 1887, 2178. — [2]) Auch mit dem aus Benzoylacetessigäther gewonnenen *Benzoylaceton* ist es identisch: Fischer und Kuzel, JB. f. 1883, 983 f. — [3]) JB. f. 1885, 1643 f. — [4]) Vgl. damit die Bildungsweise der *Cinnamylameisensäure* aus Benzaldehyd und Brenztraubensäure, sowie deren Verhalten gegen Alkalien; JB. f. 1880, 879 f.; f. 1881, 832. — [5]) Siehe auch Fischer und Bülow, JB. f. 1885, 1643.

Muthmann gehören dieselben dem rhombischen Systeme an und besitzen das Axenverhältniſs: $a : b : c = 0{,}99275 : 1 : 0{,}88205$. Mit Anilin verbindet sich das Benzoylaceton zu den gelblichen Blättchen eines bei 110° schmelzenden *Anilids* [1]), $C_{10}H_{10}O{=}N-C_6H_5$ oder $C_{10}H_9O-NH-C_6H_5$, welches beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in *γ-Phenylchinaldin* übergeht. Die *Kupferverbindung des Benzoylacetons*, $(C_{10}H_9O_2)_2Cu$, ein blaſsgrüner, krystalliner Niederschlag, scheidet sich aus den Lösungen in heiſsem Alkohol oder Benzol als hellgrüne Nadeln ab. — Die *Homologen des Benzoylacetons*, $C_6H_5-CO-CH_2-CO-CH_2R$, werden aus *Acetophenon* und den *Homologen des Essigäthers*, jedoch nicht in gleich glatter Weise wie das Benzoylaceton, erhalten. Stylos stellte folgende *Diketone* dar: *Propionylacetophenon*, $C_6H_5-CO-CH_2-CO-C_2H_5$, eine Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,081 bei 15° und dem Siedepunkt 276 bis 277° (bei 30 bis 31 mm Druck 170 bis 172°). — *Butyrylacetophenon*, $C_6H_5-CO-CH_2-CO-C_3H_7$, ein farbloses Oel vom spec. Gewicht 1,061 bei 15° und dem Siedepunkt 174° unter 24 mm Druck. — *Isobutyrylacetophenon*, $C_6H_5-CO-CH_2-CO-CH(CH_3)_2$, eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 170° (26 mm Druck). — *Valerylacetophenon*, $C_6H_5-CO-CH_2-CO-C_4H_9$, ein Oel vom Siedepunkt 183 bis 184° (30 mm Druck). Diese Diketone liefern schön krystallisirende *Kupferverbindungen* und gut charakterisirte *Amide*. — *Benzoylbrenztraubensäureäther*, $C_6H_5-CO-CH_2-CO-CO-OC_2H_5$. *Oxalsäureäther* (58,4 g) reagirt in einer alkoholischen Lösung vom Natriumäthylat (9,2 g Natrium in 150 g Alkohol) leicht mit *Acetophenon* (48 g) unter Bildung des *Natriumsalzes des Benzoylbrenztraubensäureäthers*, welches sich nach zwölfstündigem Stehen aus der mit Eis gekühlten Mischung abscheidet. Nach dem Waschen mit Aether wird es in Eiswasser gelöst und in das gut gekühlte Filtrat Kohlensäure eingeleitet. Aus der bald milchig werdenden Flüssigkeit setzen sich dann gelblichweiſse Krystalle von fast reinem Benzoylbrenztraubensäureäther ab; Ausbeute 78 Proc. der Theorie. Er ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich und krystallisirt

---

[1]) Vgl. C. Beyer, dieser JB. S. 1044.

am schönsten aus Petroläther in Form prächtiger Prismen vom Schmelzpunkt 43°. In alkoholischer Lösung giebt er mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung; sein *Kupfersalz*, $(C_{12}H_{11}O_4)_2Cu$, bildet feine, weifsgrüne Nädelchen. Durch Erwärmen mit wässerigem Alkali wird der *Benzoylbrenztraubensäureäther* glatt gespalten in Oxalsäure, Acetophenon und Alkohol, während ihn alkoholisches Ammoniak in Oxamid, Acetophenon und Alkohol zerlegt. — *Benzoylbrenztraubensäure*, $C_6H_5CO-CH_2-CO-COOH$. Läfst man Acetophenon (2 Mol.) auf *Oxalsäureäther* (1 Mol.) und Natriumäthylat (2 Mol.) in alkoholischer Lösung auf einander wirken, so findet eine Krystallausscheidung statt, aber die wässerige Lösung des Salzes giebt mit Kohlensäure *keine* Fällung. Essigsäure fällt ein wenig eines gelben Körpers (vielleicht *Oxalyldiacetophenon*), welcher aus heifsem Chloroform in prachtvollen, gelben, bei 179° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Auf Zusatz von Salzsäure zum Filtrat der essigsauren Lösung entsteht ein weifser Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus heifsem Benzol schöne, gelbweifse Prismen vom Schmelzpunkt 155 bis 156° der Benzoylbrenztraubensäure liefert. Dieselbe ist eine starke Säure, löst sich leicht in Alkalien, Alkalicarbonaten und -acetaten. Durch Mineralsäuren wird sie aus ihren Lösungen gefällt. Wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, spaltet sie Kohlensäure ab. Ihr neutrales *Ammoniumsalz* giebt mit den meisten Metallsalzen amorphe Niederschläge. — *Benzoylbrenztraubensäureäther*, in äquimolekularer Menge mit *Anilin* zusammengebracht, verflüssigt sich unter Abscheidung von Wasser. — Da der *Benzoylbrenztraubensäureäther* die Constitution eines *β-Diketons* besitzt, so condensirt er sich mit *Phenylhydrazin* zu einem *Pyrazolderivate*: *Diphenylpyrazolcarbonsäureäther*, $C_6H_5-C_3HN(NC_6H_5)-COOC_2H_5$. Dieser entsteht, wenn 20 g Benzoylbrenztraubensäureäther, in 100 g Eisessig gelöst, mit 10 g Phenylhydrazin vermischt und dann zwei Stunden unter Rückflufs erhitzt werden. Beim Eingiefsen in Eiswasser scheidet sich ein bald krystallinisch werdendes weifses Harz ab, welches durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol (1 : 1) derbe Prismen vom Schmelzpunkt 90° ergiebt. Dieselben lösen sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, Aether und

Chloroform. Gegen 400° destillirt der Körper zum Theil unzersetzt. Die Analyse zeigte, dafs 1 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. des Aethers unter Austritt von 2 Mol. Wasser reagirt hatten; dem entstandenen Körper kommt, unter Annahme der von Knorr[1]) vorgeschlagenen Nomenclatur, also die *Constitution* eines *1-3-Diphenyl-5-carboxäthylpyrazols* oder auch eines *1-5-Diphenyl-3-carboxäthylpyrazols* zu. — Durch Verseifen der alkoholischen Lösung des Aethers mit überschüssiger Natronlauge läfst sich die *Diphenylpyrazolcarbonsäure*, $C_6H_5-C_3HN(NC_6H_5)-COOH$, erhalten, indem die nach dem Abdunsten des Alkohols wieder verdünnte Flüssigkeit mit Salzsäure unter Eiskühlung angesäuert wird. Die gelbweifse, bald krystallinisch werdende, harzige Fällung liefert durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 185°. Dieselben enthalten *Krystallalkohol*, $(C_{16}H_{12}N_2O_2 . C_2H_5-OH)$, welcher theilweise schon im Vacuum, vollständig beim Erhitzen auf 150° entweicht. Die Säure löst sich leicht in Aceton, Essigäther und Chloroform; aus heifsem Methylalkohol und Benzol krystallisirt sie in Nadeln. In Wasser scheint sie schwer löslich zu sein. Ammoniak, Alkalilaugen und Natriumcarbonat nehmen die Säure leicht auf, Essigsäure scheidet sie aus diesen Lösungen wieder ab. Die neutrale Lösung in Ammoniak giebt mit *Metallsalzen* (Ag, Pb, Zn, Cu) Niederschläge. — Das *Diphenylpyrazol*, $C_6H_5-C_3H_2N(NC_6H_5)$, hinterbleibt als klares, schwach gelb gefärbtes, dickliches Oel vom Siedepunkt 335 bis 336°, wenn obige Säure über ihren Schmelzpunkt, am besten auf 250°, erhitzt wird; es spaltet sich glatt 1 Mol. Kohlensäure ab. Das Diphenylpyrazol löst sich, wie der Aether und die Säure, in starken Mineralsäuren auf und wird auf Wasserzusatz wieder abgeschieden. Eine aus concentrirter Salzäure ölartig erhaltene Probe konnte zum Krystallisiren gebracht werden. Beim Einbringen eines dieser Krystalle in das Oel von Diphenylpyrazol erstarrte dasselbe unter Bildung einer seidenglänzenden, weifsgelben, spröden Masse vom

---

[1]) Siehe diesen JB.: Säuren der Fettreihe (Acetessigäthersynthesen).

Schmelzpunkt 56°. — Alle drei Pyrazolderivate geben die von Knorr[1]) herrührende „Pyrazolreaction“.

L. Claisen[2]) fand, dafs bei *Einwirkung von salpetriger Säure auf Ketone* auch eine directe Bildung von *Nitrosoketonen* eintreten kann. So entstehen erhebliche Mengen von *Nitrosoaceton*, wenn zu einem Gemisch von *Aceton* und *Amylnitrit* etwas Salzsäure zugefügt und das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt wird. Das Nitrosoketon wird durch Ausschütteln mit Natronlauge, Ansäuern der alkalischen Lösung und Extrahiren mit Aether isolirt. — Durch Sättigen eines gekühlten Gemisches von *Acetophenon* und *Amylnitrit* mit Salzsäure erhält man eine weifse, krystalline Masse vom Schmelzpunkt 133 bis 134°, welche ein *Salzsäureadditionsproduct des Nitrosoacetophenons* zu sein scheint. Desgleichen wirkt Amylnitrit auf *Aldehyde* unter Bildung von Producten, deren Untersuchung noch aussteht.

L. Claisen und O. Manasse[3]) brachten *Beiträge zur Kenntnifs der Nitrosoketone.* Zur Darstellung von *Nitrosoacetophenon*[4]) wird zu einer Lösung von 1 Atom Natrium in der zwanzigfachen Menge Alkohols unter guter Kühlung 1 Mol. *Amylnitrit* und darauf portionenweise 1 Mol. *Acetophenon* hinzugefügt. Nach ein- bis zweitägigem Stehen in gut verschlossenen Gefäfsen wird das ausgeschiedene rothbraune *Natriumsalz* mit Aether gewaschen, das lufttrockene Salz dann in Eiswasser gelöst, die theoretische Menge Eisessig zugesetzt und der erhaltene gelblichweifse Niederschlag aus wenig heifsem Chloroform oder Essigäther umkrystallisirt. Die Ausbeute an Natriumsalz beträgt etwa 70 Proc., an freiem Nitrosoketon etwa 50 Proc. der berechneten. — Aus Chloroformlösung krystallisirt das Nitrosoketon durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels in farblosen oder schwach gelben, glänzenden Prismen, die nach Liweh dem monosymmetrischen System angehören. ($a:b:c = 2,762:1:2,146$; $\beta = 66^0\ 54'$.) Beobachtete Formen: $0P\ (001)$; $\infty\bar{P}\infty\ (100)$;

---

[1]) Dieser JB.: Acetessigäther. — [2]) Ber. 1887, 252. — [3]) Ber. 1887, 2194. Vgl. das vorige Referat. — [4]) Ein Derivat dieses Nitrosoketons, das *Phenylglyoxim*, ist von Schramm dargestellt worden. JB. f. 1883, 627 f.

$\infty P(110)$; $+ P\infty$ $(\bar{1}01)$; $+ 2\bar{P}\infty$ $(\bar{2}01)$. Habitus tafelförmig durch Vorwalten der Basis $0P(001)$. Es tritt stets noch eine Hemipyramide auf, der wahrscheinlich das Zeichen $- P(111)$ zukommt. Vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis. Durch die Spaltungsfläche ist eine Axe sichtbar. Die Symmetrieebene ist optische Axenebene. — Kaltes Wasser löst das Nitrosoketon nur wenig, heifses leichter; aus der mit heifsem Wasser versetzten alkoholischen Lösung scheidet es sich in prächtigen, glänzenden, dünnen Prismen ab. Es schmilzt bei 126 bis 128° und zersetzt sich bei etwa 155° unter Gelbfärbung und Gasentwickelung. Es ist eine starke Säure, die von Alkalien und Alkalicarbonaten leicht mit gelber Farbe gelöst wird. Das trockene Natriumsalz, mit einem heifsen Gegenstande berührt, verpufft unter Blausäureentwickelung; ebenso durch einen Tropfen Schwefelsäure, Salpetersäure, Brom u. s. w. Dabei hinterbleibt benzoësaures Natrium. Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn das Nitrosoketon mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge gekocht wird. Destillirt man das Nitrosoketon für sich, so entstehen Benzoësäure, Blausäure und *Benzoylcyanid*, $C_6H_5-CO-CN$, das letztere nach der Gleichung $C_6H_5-CO-CH=N-OH = C_6H_5-CO-CN + H_2O$. Das Nitrosoketon wird daher zunächst in Benzoylcyanid und Wasser zerlegt, die sich dann weiter in Benzoësäure und Blausäure umsetzen. In der That wird bei Anwendung wasserentziehender Mittel, wie *Acetanhydrid*, die secundäre Umsetzung vermieden. Beim Destilliren der Mischung steigt das Thermometer, nachdem die Essigsäure übergegangen ist, rasch bis 212°, und das erhaltene, farblose Oel erstarrt durch Eiskühlung zu den bei 33° schmelzenden Krystallen des *Benzoylcyanids*. — Das Nitrosoketon giebt, mit Acetylchlorid unter Kühlung behandelt, eine krystallinische Masse, wahrscheinlich eine *Acetylverbindung*, die beim Destilliren in Essigsäure und Benzoylcyanid zerfällt; Ausbeute an letzterem 60 bis 70 Proc. der berechneten. — Durch dieselbe Behandlung liefert *Nitrosoaceton* in reichlicher Menge *Acetylcyanid*; aus dem zwischen 90 bis 105° übergegangenen Antheil des Destillats wurde mittelst concentrirter Salzsäure

das schön krystallisirende *Amid der Brenztraubensäure* [1]) erhalten. — Auch die *Farbenreactionen* [2]), welche die *Nitrosoketone* mit rohem (*thiophenhaltigem*) *Benzol*, resp. mit *Phenol* und concentrirter Schwefelsäure geben, scheinen durch den leichten Uebergang derselben in die entsprechenden *Cyanide* verursacht zu werden, da die letzteren für sich die gleichen Färbungen hervorrufen [3]). — *Acetophenon* kann direct in *Benzoylcyanid* umgewandelt werden, wenn man zu 1 Mol. des ersteren und 3 Mol. Acetylchlorid, unter Erwärmung auf dem Wasserbade, allmählich 1 Mol. Amylnitrit tropfenweise zufliefsen läfst und dann destillirt; Ausbeute 65 bis 70 Proc. der berechneten [4]). — Schweflige Säure wirkt auf *Nitrosoacetophenon* leicht ein, unter Bildung einer *Verbindung*, $C_8H_{11}O_5NS$, welcher wahrscheinlich die *Constitution* $C_6H_5-CO-CH_2-NH-SO_3H \cdot H_2O$ zukommt. Dieselbe besteht aus weifsen Prismen und Nädelchen, welche in Wasser und den sonstigen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich sind, und zeigt den Charakter einer starken Säure.

K. Elbs [5]) berichtete über *aromatische Ketone*. Mit Berücksichtigung der früheren Arbeiten [6]) sei Folgendes nachgetragen: *Benzophenon*. *Benzoylchlorid* und *Benzol* liefern nach der Alumiumchloridsynthese 70 bis 75 Proc. der theoretischen Ausbeute an reinem Benzophenon. Bei Verwendung von Phosgen und Benzol wird das Resultat weit ungünstiger. — *Tolylphenylketone*. Aus *Toluol* und *Benzoylchlorid* erhält man mittelst Aluminiumchlorid 90 bis 95 Proc. der berechneten Menge eines Tolylphenylketons, in welchem 80 bis 95 Thle. *p-Tolylphenylketon*

---

[1]) Claisen und Shadwell, JB. f. 1878, 697 f. — [2]) Claisen, JB. f. 1879, 700 f.; V. Meyer und J. Züblin, JB. f. 1878, 426 f. — [3]) Eine weitere, charakteristische *Thiophenreaction* ist folgende: Käufliches Benzol (10 bis 20 ccm) nimmt, mit einigen Tropfen *Amylnitrit* und etwas Schwefelsäure heftig geschüttelt, anfänglich eine braunrothe, später dunkelviolette Färbung an, welche reines Benzol nicht zeigt. — [4]) Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Ueberführung der *Homologen des Acetophenons* in die entsprechenden *Säurecyanide* und *α-Ketonsäuren*. Vgl. damit die Methode von Buchka und Irish, diesen JB. S. 1428. — [5]) J. pr. Chem. [2] 35, 465. — [6]) JB. f. 1886, 1644; Elbs und Larsen, JB. f. 1884, 1053 f.; Claus und Elbs, JB. f. 1885, 1645 f.; Elbs und Olberg, JB. f. 1886, 1650; Elbs und Steinike, JB. f. 1886, 1651 f.

und 5 bis 20 Thle. *o-Tolylphenylketon* enthalten sind. Das p-Tolylphenylketon schmilzt bei 59 bis 60°. — *Ditolylketon.* Bei Anwendung einer Modification des Verfahrens von Ador und Crafts[1]) wird aus *Toluol* und Phosgen mittelst Chloraluminium 60 bis 70 Proc. der berechneten Menge an *Di-p-tolylketon* gewonnen. Dasselbe schmilzt bei 92°. — *o-Xylylphenylketon*, $(CH_{3[1]}CH_{3[2]})C_6H_3{-}CO{-}C_6H_5$. Die Einwirkung von *Benzoylchlorid* auf *o-Xylol* ergiebt lediglich das o-Xylophenon. Dasselbe siedet bei 340,2° (Barometerstand 744 mm; Faden im Dampf) und schmilzt zwischen 47 bis 48°. Eine Dampfdichtebestimmung gab mit der Theorie übereinstimmende Zahlen. Das Keton löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, schwer in kaltem Eisessig. Ausbeute 80 Proc. der Theorie. *o-Xylylphenylcarbinol*, $(CH_3)_2C_6H_3{-}CH(OH){-}C_6H_5$. Aus dem Keton mittelst Zinkstaub und Kalilauge dargestellt, krystallisirt das Carbinol aus Alkohol in weifsen, concentrisch gruppirten, bei 68° schmelzenden Nadeln. Es löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser; concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit intensiv orangegelber Farbe auf. Das Carbinol siedet unter 744 mm Druck bei 336° (Faden im Dampf) mit theilweiser Zersetzung; die Dampfdichtebestimmung ergab jedoch die geforderten Zahlen. — *m-Xylylphenylketon*, $(CH_{3[1]}, CH_{3[3]})C_6H_3{-}CO_{[4]}{-}C_6H_5$. Behandelt man *Benzoylchlorid* und *m-Xylol* mit *frisch* bereitetem Aluminiumchlorid, so kann die Ausbeute an dem Keton bis auf 70 bis 80 Proc. der Theorie steigen. Das reine Keton ist eine farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit von schwachem Geruch, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Der Siedepunkt liegt unter 744 mm Druck bei 321,2° (Faden im Dampf). Nach den Analogien (m-Xylylmethylketon, m-Xylol-o-benzoësäure) kommt dem Keton die angegebene Constitution zu. Die Dampfdichte bestätigt die empirische Formel. Nach zwölfstündigem Kochen und mehrtägigem Stehen scheiden sich aus dem Keton eine kleine Menge gelber, bei 170 bis 172° schmelzender Nadeln des *β-Methyl-*

---

[1]) JB. f. 1877, 320 f.

anthrachinons ab. Eine reichliche Bildung von *β-Methylanthracen* (Schmelzpunkt 199 bis 200°) trat ein, als m-Xylylphenylketon, welchem einige Procente *m-Xylylphenylcarbinol* beigemengt waren, zwei Stunden lang zum Sieden erhitzt wurde. Durch Reduction geht das Keton über in *m-Xylylphenylcarbinol*, $(CH_3)_2C_6H_3-CH(OH)-C_6H_5$, welches bei 57° schmilzt und bei 330,8° (Faden im Dampf) unter 744 mm Druck siedet. — *p-Xylylphenylketon*[1], $(CH_{3[1]}, CH_{3[4]})C_6H_3-CO_{[2]}-C_6H_5$. Das aus *p-Xylol* und *Benzoylchlorid* gewonnene Keton krystallisirt aus Alkohol in grofsen, wasserhellen Prismen, die bei 36° schmelzen; der Siedepunkt liegt, unter 744 mm Druck, bei 317,2° (Faden im Dampf). Ausbeute 60 bis 70 Proc. der Theorie. Die Dampfdichtebestimmung lieferte, bei 392° vorgenommen, ein gutes Resultat. Durch Wasserabspaltung geht das Keton in *β-Methylanthracen*[2]) vom Schmelzpunkt 199 bis 200° über, auch bei anhaltendem Kochen werden nur 10 bis 20 Proc. des Ketons in den Kohlenwasserstoff übergeführt; die Anwendung wasserentziehender Mittel (Chlorwasserstoff, Chlorzink, Phosphorpentoxyd, Schwefelsäure) verhindert die Anthracenbildung gänzlich. Um den Kohlenwasserstoff mit dem bekannten β-Methylanthracen zu identificiren, wurden dargestellt: Das *Pikrat*, rothe, durch Alkohol zersetzbare Nadeln; *β-Methylanthrachinon*, welches den Schmelzpunkt 176 bis 177° zeigte [nach Börnstein[3]) 175 bis 176° resp. 177 bis 178°, nach Römer und Link[4]) 177°]; *Anthrachinon-β-carbonsäure*, die den richtigen Schmelzpunkt 284° besafs. Ihr Silbersalz wurde analysirt. Das durch Reduction aus dem Keton erhaltene *p-Xylylphenylcarbinol*, $(CH_{3[1]}, CH_{3[4]})C_6H_3-{}_{[2]}CH(OH)-C_6H_5$, bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, schöne farblose Prismen vom Schmelzpunkt 88°, welche sich in Wasser sehr schwer, ziemlich leicht in Eisessig, in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Petroläther und Benzol sehr leicht lösen. Das Carbinol condensirt sich mit *p-Xylol*, indem nach den Angaben von Hemilian[5]) verfahren wurde, zu

---

[1]) JB. f. 1884, 1053 f. — [2]) Japp und Schulz, JB. f. 1877, 388; Weiler, JB. f. 1874, 428; Fischer, JB. f. 1874, 429; Nietzki, JB. f. 1877, 655; Liebermann und Seidler, JB. f. 1878, 668. — [3]) JB. f. 1882, 793. — [4]) JB. f. 1883, 1008 f. — [5]) JB. f. 1874, 442; f. 1883, 562 ff.

Di-p-xylylphenylmethan, $HC\equiv[-C_6H_3(CH_3)_2, -C_6H_3(CH_3)_2, -C_6H_5]$; Ausbeute 50 bis 60 Proc. der Theorie. Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn entstehen farblose, bei 92,5° schmelzende Prismen, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht löslich sind und etwas oberhalb 360° unzersetzt destilliren. Die Lösungen zeigen eine schön blaue Fluorescenz. *p-Xylylphenyl-β-Pinakolin* erhält man aus dem Carbinol durch Reduction nach der Methode von Thörner und Zincke[1]). Aus Ligroïn krystallisirt es in kleinen, farblosen, zu Warzen vereinigten Prismen vom Schmelzpunkt 146°. Es löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol. Seine *Structur* ist $C_6H_5-C\equiv[-CO-C_6H_5, -C_6H_3(CH_3)_2, C_6H_3(CH_3)_2]$, denn beim Erhitzen mit Natronkalk[2]) zerfiel es in Benzoësäure und in *Di-p-xylylphenylmethan* (siehe oben). — Beim Erhitzen gleicher Gewichtstheile *p-Xylylphenylketon* und Phosphorpentachlorid entsteht ein klares, gelbes Oel, wahrscheinlich das *Chlorid* des Ketons. Behandelt man das *p-Xylylphenylketon* mit Pyroschwefelsäure (1 Thl. Keton, 2 Thle. krystallisirte Schwefelsäure), so resultirt eine *p-Xylylphenylketondisulfonsäure*, deren *Baryumsalz*, $(CH_3)_2C_6H_3-CO-C_6H_3(SO_3)_2Ba.2H_2O$, analysirt wurde. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in gelben, warzenförmigen Aggregaten, die an der Luft verwittern. Bei der Oxydation — Erhitzen mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1,15) im Einschmelzrohr während sechs Stunden auf 170 bis 180° — liefert das *p-Xylylphenylketon* eine Säure: *Benzoylterephtalsäure* vom Schmelzpunkt 285°; ihr *Silbersalz*, $C_6H_5-CO-C_6H_3(COOAg)_2$, ist ein weifser Niederschlag. Die gleiche Säure entsteht bei der Oxydation mit Permanganat, aber in sehr geringer Menge. — *Di-p-xylylketon*[3]) geht leicht durch Wasserabspaltung über in *(1, 4, 2₁)-Trimethylanthracen*; $(CH_{3[1]}, CH_{3[4]})C_6H_2=(-_{[2]}CH-C_6H_3(CH_3)_{[2\beta]}-CH_{[8]}-)$; Ausbeute 20 bis 25 Proc. des angewandten Ketons. Dieses $(1, 4, 2_1)$-Trimethylanthracen krystallisirt in farblosen, blaugrün fluorescirenden Blättchen vom

[1]) JB. f. 1878, 634 f. — [2]) JB. f. 1877, 635 f.; f. 1878, 634 f. — [3]) Elbs und Olberg, JB. f. 1886, 1650.

Schmelzpunkt 227°. Es sublimirt unter 100° und ist mit Alkoholdämpfen flüchtig. Es löst sich in kaltem Alkohol schwer, mäfsig in siedendem; Aether, Benzol lösen es leicht. — Das *Di-p-xylylcarbinol*, $(CH_3)_{2[1,4]}C_6H_3-_{[2]}CH(OH)-C_6H_3(CH_3)_{2[1,4]}$, krystallisirt in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 131°; wird dasselbe gelöst in *p-Xylol*, vier Stunden unter Rückflufs mit Phosphorpentoxyd erhitzt, so entsteht *Tri-p-xylylmethan*, $CH\equiv[-C_6H_3(CH_3)_{2[1,4]}-C_6H_3(CH_3)_{2[1,4]}-C_6H_3(CH_3)_{2[1,4]}]$. Letzteres ist in Alkohol mäfsig, dagegen leicht löslich in Aether und Benzol; es zeigt farblose Krystallkörner vom Schmelzpunkt 188°. Eine Lösung des *Di-p-xylylcarbinols* in *Benzol* liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd im zugeschmolzenen Rohr auf 140° das oben beschriebene *Di-p-xylylphenylmethan*. — *Mesitylphenylketon* [1]), $(CH_3)_{3[1,3,5]}C_6H_2-CO_{[2]}-C_6H_5$. Nach der Aluminiumchloridsynthese aus *Mesitylen* und *Benzoylchlorid* erhalten (Ausbeute 66 Proc. der Theorie), krystallisirt das Mesitylphenylketon aus alkoholischer oder ätherischer Lösung in grofsen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 35°; es siedet bei 318 bis 319°. Ein *(1,3)-Dimethylanthracen* [2]) konnte aus dem Keton nicht gewonnen werden. Erhitzt man das *Mesitylphenylketon* mit einem Gemisch gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure auf dem Wasserbade, so zerlegt es sich in Benzoësäure und *Mesitylensulfosäure* [3]). Eine *Mesitylphenylketonmonosulfosäure*, $(C_{16}H_{15}O)SO_3H$, dagegen entsteht, wenn man concentrirte Schwefelsäure auf das Keton unterhalb 50° einwirken läfst. Beim Nitriren mittelst eines Gemisches rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1,45) und Pyroschwefelsäure liefert *Mesitylphenylketon* ein Gemenge *zweier*, *isomerer Trinitromesitylphenylketone*, $C_{17}H_{13}O(NO_2)_3$; das eine, vom Schmelzpunkt 188°, löst sich in Alkohol nicht, während das andere, vom Schmelzpunkte 145°, in Alkohol leicht löslich ist. Wird das *Mesitylphenylketon* durch Erhitzen mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1,1) im Einschlufsrohr auf 200° oxydirt, so erhält man ein Gemisch

---

[1]) JB. f. 1885, 1645 f.; Louise, JB. f. 1883, 995; f. 1884, 1057. — [2]) Vgl. Louise, JB. f. 1885, 701. — [3]) JB. f. 1868, 617 f.

von *Säuren*, welches in zwei Fractionen, eine in heifsem Wasser sehr schwer lösliche vom Schmelzpunkt 343°, und eine leichter lösliche vom Schmelzpunkt 330° sich zerlegen läfst. Durch fractionirte Fällung konnte man auch das *Silbersalz* einer *Benzoyluvitinsäure* abscheiden. Die freie *Säure*, $C_{16}H_{12}O_5$, bildet weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 245°. Das gleiche Säuregemisch entsteht bei der Oxydation mittelst einer gesättigten Lösung von Permanganat bei 100°. — *Pseudocumylphenylketon*, $(CH_3)_{3[1,2,4]}C_6H_2-_{[5]}CO-C_6H_5$, aus *Pseudocumol* und *Benzoylchlorid* (Ausbeute 60 bis 70 Proc. der Theorie), ist ein hellgelbes, nicht krystallisirbares Oel vom Siedepunkt 328 bis 329°. Bei tagelangem Kochen verkohlt ein Theil des Ketons und zugleich wird eine kleine Menge hellgelber Nadeln vom Schmelzpunkt 180° gebildet, welche wohl ein *(2, 3)-Dimethylanthrachinon* zu sein scheinen. Durch ein Gemisch concentrirter und rauchender Schwefelsäure wird das Keton bei Temperaturen über 100° gespalten in *Pseudocumolsulfosäure*, $(CH_3)_{3[1,2,4]}C_6H_2(SO_3H)_{[5]}$, deren Baryum- und Silbersalz zum Identitätsnachweis dargestellt wurde, und Benzoësäure, bei niedrigerer Temperatur aber sulfonirt. Die *Nitrirung* des Ketons verläuft analog derjenigen des Mesitylphenylketons. Es entstehen *zwei isomere Trinitropseudocumylphenylketone*, $C_{16}H_{13}O(NO_2)_3$, feine, farblose Nadeln; das in Alkohol kaum lösliche schmilzt bei 185°, das leichter lösliche bei 155°. Die *Oxydation* des Ketons ergab, wie beim Mesitylphenylketon, ein Säuregemisch, aus welchem das *Silbersalz* einer zweibasischen *Säure*, $C_{16}H_{10}O_5Ag_2$, und das *Baryumsalz* einer dreibasischen *Säure*, $C_{16}H_{18}O_8Ba$, gewonnen werden konnte; die letztere ist wohl eine *Benzoyltrimellithsäure*, $(COOH)_{3[1,2,4]}C_6H_2(COC_6H_5)_{[5]}$. — *p-Cymylphenylketon*[1], $(C_3H_{7[4]}, CH_{3[1]})C_6H_3(COC_6H_5)_{[2]}$, aus *p-Cymol* und *Benzoylchlorid* (Ausbeute 60 Proc. der Theorie), ist ein blafsgelbes, dickflüssiges Oel, leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Benzol, etwas schwerer löslich in Eisessig. Das zur Reaction verwendete p-Cymol wurde aus Campher mittelst Phosphorpentoxyd ge-

---

[1]) JB. f. 1885, 1645 f.

wonnen; sein Siedepunkt lag bei 175°. — *p-Cymylphenylcarbinol*, $(C_3H_{7[4]}, CH_{3[1]})C_6H_3-_{[2]}CH(OH)C_6H_5$, bildet ein dickes, blafsgelbes Oel (Ausbeute 60 Proc. der Theorie). *p-Xylyl-p-cymylphenylmethan*, $(CH_3)_2C_6H_3-CH=[-C_6H_5, -C_6H_3(CH_3, C_3H_7)]$, durch fünfstündiges Erhitzen einer Lösung des Carbinols in p-Xylol mit Phosphorpentoxyd dargestellt, ist ein röthlichgelbes, dickes, oberhalb 360° siedendes Oel (Ausbeute 35 Proc. der Theorie). Bei der Einwirkung von Brom auf das p-Cymylphenylketon entsteht kein einheitliches Product; bei Gegenwart von Eisenpulver[1]) wird das Keton durch Brom gespalten in Benzoësäure und *Monobromcymol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, Br_{[2]}, C_3H_{7[4]})$, welches letztere bei 232° siedete. Die *Nitrirung* des Ketons — Eintragen feingepulverten Salpeters in eine Lösung des Ketons in concentrirter Schwefelsäure — ergab ein *Dinitro-p-cymylphenylketon*, $C_{17}H_{16}O(NO_2)_2$; die *Oxydation* desselben durch Erhitzen mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1,1) im Einschmelzrohr auf 250° lieferte ausschliefslich *Benzoylterephtalsäure* vom Schmelzpunkt 290°. Gegen Schwefelsäure verhält sich das p-Cymylphenylketon wie die anderen Ketone; bei höherer Temperatur tritt Spaltung, bei niedriger Sulfonirung ein. In letzterem Falle entsteht eine *p-Cymylphenylketondisulfosäure*, $(C_{17}H_{16}O)(SO_3H)_2$, welche ähnlich wie ihr Baryum- und Bleisalz ein gelbes Pulver bildet. Die Spaltung des Ketons gelingt am besten, wenn man die Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure mit einigen Tropfen Wasser versetzt und drei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt: dasselbe zerfällt in Benzoësäure und *p-Cymol-α-sulfosäure*[2]), $(CH_{3[1]}, C_3H_{7[4]})C_6H_3(SO_3H_{[2]})$, deren Baryumsalz[3]) die bekannten Eigenschaften besafs. Es besitzt demnach auch das p-Cymylphenylketon die analoge *Structur* $(CH_{3[1]}, C_3H_{7[4]})C_6H_3(COC_6H_{5[2]})$. — *α-Naphtylphenylketon*[4]), $(\alpha)C_{10}H_7-CO-C_6H_5$, entsteht nach der

---

[1]) Methode von Willgerodt, JB. f. 1886, 505 f. — [2]) Im Original (S. 495) ist, wohl in Folge eines Druckfehlers, p-Cymol-β-sulfonsäure angegeben. Die auf dieser Seite stehenden Formeln sind entsprechender Weise zu ändern [*F. W. S.*]. — [3]) Jacobsen, JB. f. 1878, 809 f.; Claus und Cratz, JB. f. 1880, 446; Claus, JB. f. 1881, 863. — [4]) Grucarevic und Merz, JB. f. 1873, 486; Kollarits und Merz, JB. f. 1873, 482.

Aluminiumchloridsynthese aus *Naphtalin* und *Benzoylchlorid* in einer Ausbeute von 70 bis 75 Proc. der Theorie. *α-Naphtylphenylcarbinol* [1]), (α) $C_{10}H_7$–CH(OH)–C_6H_5, durch Reduction des Ketons mit Zinkstaub und Alkali erhalten, schmilzt bei 86,5°. *α-Naphtylphenylmethan* [2]), (α) $C_{10}H_7$–CH_2–C_6H_5, bildet sich bei der Destillation eines Gemisches des Carbinols mit Zinkstaub. Es krystallisirt aus Aether-Alkohol in langen, farblosen, stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmelzpunkt 58,5°. Diese Eigenschaften und seine *Pikrinsäureverbindung*, tiefgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 100°, machen die Identität des vorliegenden α-Naphtylphenylmethans mit dem von Froté [3]) dargestellten Kohlenwasserstoff sehr wahrscheinlich. *α-Naphtylphenyl-β-pinakolin* [4]), $C_{34}H_{24}O$, löst sich leicht in Aether und Aceton, weniger leicht in Benzol; Alkohol löst es schwer, Wasser gar nicht. Aus den beim Umkrystallisiren des Pinakolins gewonnenen Mutterlaugen liefsen sich die bei 58,5° schmelzenden, farblosen Nadeln des *α-Naphtylphenylmethans* abscheiden, so dafs bei der Reduction neben dem Pinakolin auch dieser Kohlenwasserstoff gebildet wird. *Di-α-naphtylphenylcarbinol*, HO–C≡[–$C_{10}H_{7[\alpha]}$, –$C_{10}H_{7[\alpha]}$, –C_6H_5], ist ziemlich löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Aether und Aceton. Es bildet schwach graugelb gefärbte Krusten, die zwischen 160 bis 170° schmelzen. Bei der Destillation eines Gemisches von Dinaphtylphenylcarbinol mit Zinkstaub geht zunächst ein gelbes Oel über, welches hauptsächlich aus *α-Naphtylphenylmethan* besteht, und dann ein braunes Oel, dem durch Aether-Alkohol das *Di-α-naphtylphenylmethan*, $C_{27}H_{20}$, entzogen wird. Dasselbe ist ein hell graugelbes Pulver, dessen Lösung in Aetheralkohol blau fluorescirt. Es zeigt die Löslichkeitsverhältnisse des entsprechenden Carbinols, ballt sich, beim Erhitzen, bei 100° zusammen und schmilzt unscharf gegen 180°. *Di-α-naphtylphenylmethan* entsteht auch bei der Destillation des *α-Naphtylphenyl-β-pinakolins* mit Zinkstaub, neben anderen Kohlenwasserstoffen.

---

[1]) Lehne, JB. f. 1880, 462. — [2]) Froté, JB. f. 1878, 390. — [3]) l. c.; Froté fand übrigens als Schmelzpunkt 64°. — [4]) Elbs und Steinike, JB. f. 1886, 1651 f.

R. und W. Otto[1]) brachten *Beiträge zur Kenntnifs der Sulfonketone.* Von der Arbeit, welche in ihren Grundzügen bereits voriges Jahr[2]) veröffentlicht wurde, ist Folgendes nachzutragen. *Monophenylsulfonaceton*, $(C_6H_5SO_2)CH_2-CO-CH_3$, wird dargestellt durch Erhitzen von molekularen Mengen *benzolsulfinsauren Natriums*[3]) und *Monochloracetons* in alkoholischer Lösung unter Rückflufs auf dem Wasserbade. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird mit Wasser vermischt und gewaschen, wodurch in 90 procentiger Ausbeute eine schwarzbraune, krystalline Masse erhalten wird. Aus verdünntem, siedendem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle, und nachher aus heifsem Wasser umkrystallisirt, bildet das Sulfonketon schneeweifse, perlmutterglänzende Blättchen; aus 90 procentigem Alkohol kleine, mehr glasglänzende, unregelmäfsige, doppeltbrechende Platten vom Schmelzpunkt 57°, welche in Aether, Benzol und Chloroform reichlich, in kaltem Wasser kaum löslich sind. Andere Methoden — Aluminiumchloridsynthese[4]) oder Erhitzen von *Acetylchlorid* mit *Methylphenylsulfon* im geschlossenen Rohr auf 150°, sowie unter gewöhnlichem Druck bei Gegenwart von Chlorzink —, welche zur Darstellung des Sulfonketons versucht wurden, lieferten kein Resultat. — Die *Natriumdisulfitverbindung* des Sulfonketons, farblose, schwach glasglänzende Blättchen, konnte nicht ganz rein erhalten werden. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, noch leichter in wässeriger Schwefligsäure und ist in Alkohol unlöslich; von verdünnter Schwefelsäure oder Sodalösung wird sie beim Erwärmen zersetzt. — *Monophenylsulfonacetoxim*, $(C_6H_5SO_2)CH_2-C(NOH)-CH_3$, entsteht beim Versetzen einer weingeistigen Lösung molekularer Mengen des Ketons und salzsauren Hydroxylamins mit der entsprechenden Menge Sodalösung. Aus heifsem Alkohol umkrystallisirt, schmelzen die monosymmetrischen oder

---

1) J. pr. Chem. [2] 36, 401. — 2) JB. f. 1886, 1640. — 3) Nach Untersuchungen, ausgeführt im Laboratorium von Groth, krystallisirt das *benzolsulfinsaure Natrium*, welches stark doppeltbrechend ist, wahrscheinlich monosymmetrisch. — 4) Friedel und Crafts, JB. f. 1877, 320 f.; f. 1879, 372; f. 1880, 455; f. 1882, 371, 425; f. 1884, 528; f. 1885, 673 f.; K. Elbs, JB. f. 1886, 1644.

asymmetrischen, glasglänzenden Nädelchen bei 147 bis 148°; sie sind leicht löslich in Alkohol, viel schwieriger in Aether und Benzol, ziemlich löslich in Wasser. — Die *Phenylhydrazinverbindung* des Sulfonketons, $(C_6H_5SO_2)CH_2-C(N_2HC_6H_5)-CH_3$, hellgelbe, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 129°, mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in verdünnt alkoholischer Lösung dargestellt, löst sich in heifsem Alkohol leichter als in kaltem, leicht in Aether und Benzol, sehr wenig in Wasser. Nach Kloos scheinen die Krystalle dem monosymmetrischen Systeme anzugehören. — *Monophenylsulfonacetonamin*, $(C_6H_5SO_2)CH_2-C(NH)-CH_3$, resultirt beim Stehenlassen einer Lösung des Sulfonketons in starkem, alkoholischem Ammoniak während einiger Tage. Die glasglänzenden Krystalle schmelzen bei 110 bis 111°, sind in Wasser schwer löslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und werden durch siedendes Wasser, sowie verdünnte Salzsäure unter Rückbildung des Sulfonketons zersetzt. Der Körper reagirt schwach alkalisch. — Zur Darstellung des *Monophenylsulfonacetonmercaptols*[1]), $(C_6H_5S)_2{=}C{=}[CH_2SO_2C_6H_5, CH_3]$ wird durch eine Lösung des Sulfonketons in etwas mehr als der berechneten Menge *Thiophenol* so lange ein Strom trockenen Chlorwasserstoffs hindurchgeleitet, bis die Flüssigkeit erstarrt ist. Die zwischen 103 bis 104° schmelzenden, büschelförmig gruppirten, glasglänzenden Nädelchen lösen sich leicht in Benzol, Aether und heifsem Alkohol, viel schwerer in kaltem Alkohol, kaum in Wasser. — Es gelang nicht, das Sulfonketon mit Cyanwasserstoff zu einem *Cyanhydrin* zu vereinigen. — Die *Oxydation* des Sulfonketons mittelst berechneter Mengen Kaliumpermanganats in heifser, wässeriger Lösung ergab, neben Kohlensäure und Essigsäure, *Benzolsulfosäure*[2]), entsprechend der Gleichung $(C_6H_5SO_2)CH_2-CO-CH_3 + 4O = C_2H_4O_2 + CO_2 + C_6H_6SO_3$. — In alkalischer Lösung wird das Sulfonketon zu Isopropylalkohol und Benzolsulfinsäure *reducirt*, wenn man es, etwa eine Woche lang,

---

[1]) Vgl. E. Baumann, „Ueber die Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit Mercaptanen", JB. f. 1885, 1216 ff. — [2]) Siehe auch R. Otto und A. Rössing, JB. f. 1885, 1585.

in verdünnt alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt. In saurer Lösung (Zink und Salzsäure) geht die *Reduction* bis zu Phenylsulfhydrat; durch Ammoniak und Stehenlassen an der Luft wurde letzteres in Phenyldisulfid übergeführt. — Zur Darstellung von *Monophenylsulfonbromaceton*, $(C_6H_5SO_2)CH_2-CO-CH_2Br$, fügt man allmählich 1 Mol. Brom zu der Benzollösung eines Moleküls des Sulfonketons. Aus Alkohol erhält man es in farblosen, haarfeinen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 96° schmelzen, in Benzol, Aether, Chloroform, heifsem Alkohol leicht, schwieriger in kaltem Alkohol und kaum in Wasser löslich sind. — Bei Einwirkung von 2 Mol. Brom scheidet sich aus der Benzollösung das *Monophenylsulfondibromaceton*, $(C_6H_5SO_2)CH_2-CO-CHBr_2$, ab, in Form blumenkohlartiger Krystallbüschel; Ausbeute ungefähr 60 Proc. der Theorie. Die zarten, farblosen, seidenglänzenden, verfilzten Nadeln, wie sie aus heifsem Alkohol krystallisiren, zeigen gegen Lösungsmittel dasselbe Verhalten, wie das Monoderivat; sie schmelzen zwischen 113 bis 114°. — *Silberoxyd* wirkt auf das *Monophenylsulfonbromaceton* ein, unter Bildung eines dunkelbraunen, dicklichen *Oeles*, welches wahrscheinlich den entsprechenden *Monophenylsulfonacetonalkohol*, $(C_6H_5SO_2)CH_2-CO-CH_2OH$, enthält. — Wird eine verdünnt alkoholische Lösung molekularer Mengen von *Monophenylsulfonaceton* und Aetzkali einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, so bilden sich *Methylphenylsulfon* vom Schmelzpunkt 88 bis 89° und Kaliumacetat, eine Zersetzung, analog der, welche alkylsulfonirte Fettsäuren[1]) durch Aetzkali erleiden. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das letztere auf das Sulfonketon nicht ein. — Das *Diphenylsulfonaceton*, $C_6H_5SO_2CH_2-CO-CH_2SO_2C_6H_5$, wird dargestellt durch etwa einstündiges Erhitzen einer weingeistigen Lösung gleicher Moleküle *Monophenylsulfonbromacetons* und *benzolsulfinsauren Natriums*; Ausbeute gegen 70 Proc. der Theorie. Das erhaltene hellbraune, sandige Pulver — aus verdünnteren Lösungen scheiden sich kleine Krystallblätter ab — liefert nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aceton, Alkohol oder Benzol

[1]) Vgl. R. Otto, JB. f. 1885, 1589 f.

stark glasglänzende, rectanguläre Tafeln vom Schmelzpunkt 149°. Bei plötzlichem Abkühlen seiner heifsen alkoholischen Lösung krystallisirt der Körper in monoklinen oder triklinen, kleinen Säulen oder Schüppchen, die durch abermaliges Erwärmen in der Flüssigkeit in die andere Form übergehen. Der Körper löst sich nicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol, Aether, Benzol, leichter in Chloroform und siedendem Eisessig, reichlich in Aceton. — Erwärmt man das *Diphenylsulfonaceton* mit der berechneten Menge Kalilauge und mit verdünntem Alkohol bis zum Verschwinden des Ketons auf dem Wasserbade, so treten *Phenylsulfonessigsäure* und *Methylphenylsulfon* (Schmelzpunkt 88 bis 89°) als Zersetzungsproducte auf, entsprechend der Gleichung $(C_6H_5SO_2CH_2)_2CO + KOH = C_6H_5SO_2CH_2{-}COOK + CH_3SO_2C_6H_5$. Daraus folgt, dafs dem Diphenylsulfonaceton eine symmetrische[1]) *Constitution* zukommt; es besitzt ferner die Eigenschaften eines Ketons, wie die Bildung folgender Verbindungen beweist: *Diphenylsulfonacetoxim*, $OHN{=}C{=}(CH_2SO_2C_6H_5)_2$, entsteht beim Erwärmen gleicher Moleküle Diphenylsulfonacetons und salzsauren Hydroxylamins nebst der entsprechenden Menge Natriumcarbonat während drei Stunden im geschlossenen Rohr. Die wenig durchsichtigen, farblosen, breiten, rectangulären Tafeln mit stumpfprismatischen Endflächen und Perlmutterglanz schmelzen bei 136 bis 137°, lösen sich etwas in Wasser und ziemlich leicht in Alkohol. Die Darstellung der *Phenylhydrazinverbindung des Diphenylsulfonacetons*, $C_6H_5HN_2{=}C{=}(CH_2SO_2C_6H_5)_2$, geschieht analog derjenigen des Monophenylsulfonacetons. Aus heifsem Alkohol umkrystallisirt, bildet die Verbindung schwach gelbliche Nadeln, welche bei 171° unter Zersetzung schmelzen und an der Luft nicht verändert werden. In Wasser sind sie kaum, in Aether und Benzol ziemlich schwer, in heifsem Alkohol leichter löslich. *Diphenylsulfonacetonmercaptol*, $(C_6H_5S)_2{=}C{=}(CH_2SO_2C_6H_5)_2$, wird erhalten beim Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff durch eine Lösung des Diphenylsulfonacetons in etwas mehr als

[1]) Damit im Einklang steht die Nichtbildung von *Aethylidendiphenylsulfon* (vgl. JB. f. 1886, 1640 f.) aus *Aethylidenchlorid* und *benzolsulfinsaurem Salz*.

der äquivalenten Menge Thiophenols, welcher Lösung ein wenig Chlorzink zugesetzt wird, bei einer Temperatur von 110°. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig resultirt ein weifses, sandiges Pulver, bestehend aus mikroskopischen, glasglänzenden, vielleicht rhombischen Säulen; es löst sich gar nicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol, Aether, Benzol, etwas mehr in kochendem Eisessig, leicht in Chloroform; sein Schmelzpunkt liegt bei 190 bis 191°. Beim Erwärmen von Diphenylsulfonaceton mit starkem, alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 90 bis 100° während mehrerer Tage bildet sich wahrscheinlich *Diphenylsulfonacetonamin*, $NH{=}C{=}(CH_2SO_2C_6H_5)_2$, kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 136°. — Die Reaction zwischen 1 Mol. *benzolsulfinsaurem Natrium* und 1 Mol. *Monophenylsulfondibromaceton* resp. von 2 Mol. des Salzes auf 1 Mol. des Ketons verläuft derart, dafs *Monophenylsulfonbromaceton* resp. *Diphenylsulfonaceton* gebildet werden, und nicht, wie erwartet wurde, ein Diphenylsulfonbromaceton oder ein Triphenylsulfonaceton entstand. — Wendet man *p-toluolsulfinsaures Natrium* statt des benzolsulfinsauren an, so entstehen, analog den oben beschriebenen Phenylsulfonacetonverbindungen, die entsprechenden p-Tolylverbindungen. *Mono-p-tolylsulfonaceton*, $C_7H_7{-}SO_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$, lange, schwach seidenglänzende Nadeln, die leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, wenig in kaltem, etwas mehr in heifsem Wasser löslich sind, schmilzt bei 51°. — *Mono-p-tolylsulfonbromaceton*, $C_7H_7{-}SO_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_2Br$, feine, glasglänzende Nadeln oder rectanguläre, perlmutterglänzende Blättchen, löst sich in Alkohol, Aether und Benzol nicht sehr leicht, in heifsem Wasser kaum, in kaltem so gut wie nicht; der Schmelzpunkt liegt bei 129 bis 130°. — *Di-p-tolylsulfonaceton*, $C_7H_7{-}SO_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}SO_2{-}C_7H_7$, kleine, weifse, rhombische Tafeln, schmilzt bei 152° und löst sich in heifsem Eisessig und Chloroform leicht, schwieriger in heifsem und sehr wenig in kaltem Alkohol. — *p-Tolylsulfonphenylsulfonaceton*, $C_7H_7{-}SO_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}SO_2{-}C_6H_5$, kann sowohl aus *p-Tolylsulfonbromaceton* und *benzolsulfinsaurem Natrium*, als auch aus *Phenylsulfonbromaceton* mittelst *p-toluolsulfinsaurem Natrium* erhalten werden, welches beweist, dafs in diesen Bromsubstituten

das Brom in die Methylgruppe des Acetons eingetreten ist. Das Sulfonketon bildet kleine, schwach glasglänzende Blättchen, die bei 112° schmelzen und in den für das Ditolylsulfonaceton angegebenen Lösungsmitteln löslich sind. — *Phenylsulfonacetsaures Calcium*, $[(C_6H_5SO_2CH_2CO_2)_2Ca]_2 . 5H_2O$ [1]), löst sich leicht in Wasser, aus welcher Lösung es durch Alkohol gefällt wird. Es bildet kleine, glänzende, luftbeständige Nadeln, oder, bei raschem Verdunsten, eine krystallinisch werdende, firnifsartige Masse. — *Phenylsulfonacetsaures Blei*, $(C_6H_5SO_2CH_2CO_2)_2Pb . 2H_2O$, ist in Wasser schwer löslich und zeigt sehr schöne, concentrisch gruppirte, weifse, glänzende Nadeln. — Beim Zersetzen des *Methyl- und Aethyläthers der Phenylsulfonacetsäure* in der Siedehitze am Rückflufskühler wurde nur Methylphenylsulfon erhalten, ohne dafs die Bildung eines höheren Sulfons hätte nachgewiesen werden können. — Was die 16 Folgerungen anbelangt, welche R. und W. Otto aus vorliegenden Versuchen ziehen, so mufs hierfür auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

L. Claisen und N. Stylos [2]) studirten die *Einwirkung von Oxaläther auf Aceton*. Oxalsäureäther wirkt leicht auf Aceton, wenn man das gekühlte Gemisch beider tropfenweise in Natriumäthylatlösung einfliefsen läfst. Nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einer schwefelgelben Masse des *Natriumsalzes* des Acetbrenztraubensäureäthers. Durch Mineralsäuren wird der freie *Acetbrenztraubensäure-Aethyläther*, $CH_3-CO-CH_2-CO-COOC_2H_5$, abgeschieden, welcher, durch Destillation gereinigt, eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 213 bis 215° (134 bis 135° unter 40 bis 41 mm Druck) vorstellt. Sein spec. Gewicht beträgt 1,124 bei 21°. Durch Eiskühlung erstarrt er zu einer bei 18° schmelzenden, krystallinen Masse. Mit Eisenchlorid giebt er eine tiefdunkelrothe Färbung, die einen Stich ins Gelbrothe besitzt. Er vereinigt sich unter Erwärmen mit *Phenylhydrazin* zu einem dickflüssigen Oel und giebt mit Anilin unter Wasserabspaltung ein flüssiges *Phenylamid*. Die *Kupferverbindung* bildet hellgrüne Nädelchen, die *Zinkverbindung* weifse,

---

[1]) Ueber Phenylsulfonacetsäure vgl. JB. f. 1885, 1588. — [2]) Ber. 1887, 2188.

kleine Prismen. Die Lösung in Schwefelsäure ist blafsgelb und giebt, mit gewöhnlichem, also *thiophen*haltigem Benzol geschüttelt, eine dunkelrothe, nachher rothviolette Färbung. — Die freie *Acetbrenztraubensäure* konnte nicht erhalten werden, da dieselbe beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Aufbrausen sich zersetzte, und aus der erkaltenden Flüssigkeit eine schön krystallisirende, bei 90 bis 91° schmelzende *Säure* von der Zusammensetzung $C_9H_{12}O_6$ sich abschied.

Sodann berichtete T. Sandmeyer[1]) über die *Einwirkung von salpetriger Säure auf Aceton.* Leitet man Salpetrigsäureanhydrid in *gekühltes* Aceton, so löst es sich darin mit blauer Farbe auf, während beim Einleiten ohne Kühlung eine Reaction eintritt und die blaue Farbe bald verschwindet. *Stickstoffoxyde*, erhalten durch Eintröpfeln einer concentrirten *Zucker*lösung in heifse *Salpetersäure*, wurden ferner in einer Kältemischung condensirt und darauf mit dem gleichen Gewicht Aceton versetzt. Die Reactionstemperatur betrug 30°. Nachdem die dunkelblaue Farbe der Mischung in ein helles Gelbroth umgeschlagen, wurde mit etwa dem halben Volum Wasser geschüttelt, das ausgefallene *Oel* mit Wasser gewaschen und dann mit entwässertem Kupfervitriol getrocknet (Chlorcalcium ist zum Trocknen nicht zu verwenden, da es das Oel zersetzt). Dasselbe ist von gelber Farbe, schwerer wie Wasser, im Ueberschufs desselben löslich und reagirt stark sauer. Es besitzt einen an Nitroverbindungen erinnernden Geruch und ist ungemein leicht zersetzlich. In verdünnten Alkalien löst es sich mit rother Farbe, die beim Erwärmen gelb wird. Durch Analyse konnte seine Zusammensetzung nicht festgestellt werden, doch scheint es nach seinen Reactionen ein *Isonitrosodiacetonnitrat* von der Constitution $(CH_3)_2{=}C(O{-}NO_2)$ $-C(NOH){-}CO{-}CH_3$ zu sein. Mit mäfsig verdünnter Salzsäure erwärmt, destillirt daraus neben etwas Blausäure Aceton und zurück bleibt eine Lösung von *Isonitrosochloraceton*[2]), $CH_3{-}CO$ $-C(NOH)Cl$; mit concentrirter Salzsäure erhält man, unter stürmischem Verlauf der Reaction, einen Krystallbrei dieses

---

[1]) Ber. 1887, 639. — [2]) JB. f. 1870, 618 f.; f. 1873, 470 f.

Körpers, welcher daher nach obiger Vorschrift leicht dargestellt werden kann. Zur Charakterisirung desselben als Keton wurde er durch Erwärmen mit 1 Mol. salzsaurem *Hydroxylamin* in wässeriger Lösung in *Monochlormethylglyoxim*, $CH_3-C(NOH)-C(NOH)Cl$, weifse, bei 171° unter Aufschäumen und Bräunung schmelzende Nädelchen, übergeführt. Sodalösung spaltet aus *Isonitrosochloraceton* Salzsäure ab, wodurch ein in Wasser unlösliches, den Gaumen wie Blausäure reizendes *Oel*, das im Exsiccator zu einem dicken Syrup eintrocknet, gebildet wird. — Beim Erhitzen einer verdünnten *wässerigen* Lösung von *Isonitrosodiacetonnitrat* trübt sich dieselbe in Folge Abscheidung eines weifsen, schwach explosiven Körpers, es destillirt Aceton und wenig Blausäure über, während eine salpetersäure- und ammoniakhaltige Lösung von *Brenztraubensäure* zurück bleibt, welche letztere durch ihr *Phenylhydrazinderivat* (Schmelzpunkt 169° [1]) nachgewiesen wurde.

P. Riehm [2]) untersuchte die *Condensationsproducte von Aceton und Acetophenon mit Anilin und Ammoniak.* Von der Arbeit, deren Resultate schon früher [3]) theilweise veröffentlicht wurden, sei Folgendes mitgetheilt. *Aceton* und *Anilin.* Die Condensation erfolgt am besten bei Anwendung von *Acetanilid* unter Zusatz von Chlorzink als Condensationsmittel (Ausbeute 8 Proc. der Theorie). Die Fraction von 250 bis 290° enthält *α-γ-Dimethylchinolin* [4]), die von 200 bis 250° die *Base* $C_9H_{11}N$ [5]), deren *Constitution* der Formel $C_6H_5N=C(CH_3)_2$ entspricht. — *Acetophenon* und *Anilin.* Die Condensation, gleichfalls unter Anwendung von Acetanilid und Chlorzink ausgeführt, lieferte eine bei 340° siedende, krystallisirbare *Base.* — *Aceton* und *Ammoniak.* Beim Durchleiten eines Gemisches beider Körper durch glühende Röhren scheidet sich pulverige Kohle ab und neben Sumpfgas, Kohlensäure und Essigsäure bildet sich nur eine geringe Menge einer *basischen* Substanz. Versuche mit *Acetamid* und Aceton resp. *Mesityloxyd*

---

1) JB. f. 1883, 804; vgl. dagegen JB. f. 1884, 1624. — 2) Ann. Chem. 238, 1. — 3) JB. f. 1885, 987, 988, 989 f. — 4) Beyer, JB. f. 1885, 986 f. — 5) JB. f. 1873, 491; f. 1877, 635.

ergaben kein nennenswerthes Resultat. Dagegen condensirt sich Aceton mit *Salmiak* bei hoher Temperatur (265°) unter Bildung von *β-Collidin*, $C_8H_{11}N$ [1]). Auch bei dieser Reaction wird Sumpfgas und Wasser abgespalten. Neu dargestellt wurden von der Base das *Pikrat*, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, und das in langen Nadeln krystallisirende, aber leicht zerfliefsliche *Chlorhydrat*. — *Aceton* und *Harnstoff*. Zu je 3 Thln. eines Gemisches von 1 Mol. Harnstoff und 5 Mol. Aceton wurden 2 Thle. Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid zugesetzt und in gufseisernen Autoclaven auf 110 bis 140° drei Tage lang erhitzt; von Zeit zu Zeit wurde das sich entwickelnde Gas (Kohlensäure und *Sumpfgas*) herausgelassen. Die Fraction 150 bis 200° bestand aus *β-Collidin* (s. oben). Die höher siedenden Antheile des Condensationsproductes lieferten eine wohl charakterisirte *Base*, $C_{16}H_{19}N$, welche bei 119° schmilzt und bei ungefähr 320° destillirt. In Aether, Alkohol, Benzol, Petroläther und Chloroform ist dieselbe löslich. Ihre farblosen und ziemlich harten Krystalle scheinen nach Lüdecke dem monoklinen System anzugehören; wahrscheinlich sind es Zwillinge nach dem Orthopinakoïd mit den Flächen ∞P, $\infty \underline{P} \infty$, $\bar{P} \infty$, P. Die Endflächen sind unzulänglich ausgebildet. Die *Salze* der Base krystallisiren schlecht; ihre Lösungen zeigen starke Fluorescenz. Das *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{20}N)_2PtCl_6$, ist hell orangegelb, in Wasser nicht, in Alkohol sehr schwer löslich, leichter löslich in Chloroform; es zersetzt sich bei 222° und schmilzt zwischen 224 bis 225° unter Salzsäureentwickelung. — *Acetophenon* und *Ammoniak*. Die Condensation wurde wie bei den früheren Versuchen [2]) ausgeführt. Dabei entstand eine *Base*, $C_{23}H_{17}N$, das *Acetophenonin*, welches als *Triphenylpyridin* (1, 3, 5) aufzufassen ist. Ihr *Platindoppelsalz*, $(C_{23}H_{18}N)_2PtCl_6$, ein gelbes Krystallpulver, ist schwer löslich in Wasser, löst sich dagegen, anscheinend unter Zersetzung, in heifsem Alkohol.

H. v. Pechmann [3]) dehnte die bei den Isonitrosoverbindungen [4]) angewandte Methode der Spaltung durch auf einander folgendes

[1]) JB. f. 1882, 493. — [2]) JB. f. 1873, 491; siehe auch JB. f. 1886, 1646. — [3]) Ber. 1887, 3162. — [4]) Dieser JB. S. 1157 ff.

Behandeln mit Disulfit und verdünnten Säuren auch auf die *Nitrosoketone der Fettreihe* aus und gelangte dadurch zu dem *Diacetyl und seinen Homologen.* So entsteht aus *Nitrosomethylaceton* [1]) das *Diacetyl*, wenn 1 Thl. des Nitrosoketons einen halben Tag lang mit 8 Thln. 40procentiger Natriumdisulfitlösung in Berührung gelassen und dann mit 10 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzt wird. Nach der Destillation aus dem Sandbade wird das Destillat mit Calciumcarbonat übersättigt und nochmals destillirt. Man giebt zu dem Uebergegangenen genügend Kochsalz und erhält durch die dritte Destillation zwei Schichten, von welchen das aufschwimmende Oel abgehoben wird. Mit Chlorcalcium getrocknet, geht beim Rectificiren das Diacetyl zwischen 87 und 88° über, in einer Ausbeute von 70 Proc. der Theorie; Analyse und Dampfdichte führen zur *Formel* $CH_3-CO-CO-CH_3$. Es bildet eine gelbgrüne Flüssigkeit [2]), deren Dämpfe die Farbe des Chlors besitzen und deren Geruch an rohes Aceton erinnert. Es zeigt keine charakteristische Lichtabsorption. In einer Kältemischung bleibt es flüssig. Mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es mischbar; 4 Thle. Wasser lösen es bei 15° zu einer gelben Flüssigkeit. Von Alkalien und Alkalicarbonaten wird es angegriffen, Ammoniak und Anilin erzeugen damit krystallisirende Producte; Silbernitrat mit überschüssigem Ammoniak fällt daraus farblose Flocken. Es liefert *zwei* verschiedene, bei 133 und 242° schmelzende *Hydrazide*; mit o-Diaminen entstehen daraus flüssige *Chinoxaline*. Mit Alkalidisulfiten verbindet es sich leicht. Durch Reduction in saurer Lösung wird es in ein *Benzoïn* übergeführt, welches Fehling'sche Lösung momentan reducirt. — Aus den *Homologen des Nitrosomethylacetons* können durch gleiche Behandlung die *Homologen des Diacetyls* erhalten werden.

Derselbe [3]) hat Seine obigen Untersuchungen *über die Spaltung der Nitrosoketone* fortgesetzt. Er fand, dafs die *fetten Nitrosoketone*, entgegen den Angaben Schramm's [4]), beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydroxylamin und *Diketon* liefern,

---

[1]) Schramm, JB. f. 1883, 976; Ceresole, JB. f. 1883, 937. — [2]) Das Diacetyl steht dem Dibutyryl und Diisovaleryl näher als dem Glyoxal. — [3]) Ber. 1887, 3213. — [4]) l. c.

also in demselben Sinne, wie die Oxime gespalten werden. In gleicher Weise wird *Nitrosoaceton* in den *Aldehyd der Brenztraubensäure* übergeführt. — Versetzt man eine alkalische Lösung von *Methylacetessigäther* nach 24 stündigem Stehen mit Natriumnitrit und Schwefelsäure und unterwirft die erhaltene Flüssigkeit mit viel Schwefelsäure der Destillation, so entsteht gleichfalls *Diacetyl* in erheblicher Menge. — Es gelingt kaum, eine analoge Spaltung auch der *aromatischen Nitrosoketone* mit verdünnter Schwefelsäure durchzuführen. — Ein von Fittig und Daimler [1]) durch trockene Destillation der *Ketipinsäure* gewonnenes Product scheint nichts Anderes, als *Diacetyl* gewesen zu sein.

A. Combes [2]) beschrieb *Homologe des Acetylacetons* und damit eine *allgemeine Darstellungsmethode fetter Ketone.* Natriummetall löst sich leicht in Acetylaceton unter Wasserstoffentwickelung und Bildung des *Natriumacetylacetons*, CH_3–CO–CHNa–CO CH_3. Im zugeschmolzenen Rohre mit Jodalkylen auf 130 bis 140° erhitzt, liefert dieses die *Homologen* des Acetylacetons. — *Aethylacetylaceton*, CH_3–CO–CH(C_2H_5)–CO–CH_3, eine farblose, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit, siedet bei 175°; bei Anwendung von Eiskühlung erhält man daraus eine feste *Disulfitverbindung*. — Das *Isoamylacetylaceton*, CH_3–CO–CH(C_5H_{11})–CO–CH_3, siedet bei 225°. — Durch weitere Einwirkung von Natrium auf Acetylaceton entsteht *Dinatriumacetylaceton*, CH_3–CO–CNa_2–CO–CH_3, welches entsprechend dem Monoderivat eine weifse, feste Substanz vorstellt und mit Jodalkylen unter Bildung von *Diketonen* der Form CH_3–CO–C[–C_nH_{2n+1}, –C_mH_{2m+1}]–CO–CH_3 reagirt. — Kocht man *Acetylaceton* mit Alkalilaugen, so zerfällt es in Aceton und Alkaliacetat; *Aethylacetylaceton* ergiebt analog *Methylpropylcarbonyl* (*Propylacetyl*), welches gegen 110° siedet, und das *Isoamylacetylaceton* ein bei 170° siedendes *Methylhexylcarbonyl* (*Methylhexylketon*). Vermittelst dieser Zersetzung können alle *fetten Ketone* der Form CH_3–CO–C_nH_{2n+1} erhalten werden.

Derselbe [3]) stellte weitere *Metallderivate des Acetylacetons* dar. *Kalium- und Natriumacetylaceton* werden auch gebildet,

---

[1]) Dieser JB.: Säuren. — [2]) Compt. rend. 104, 920; etwas ausführlicher in Bull. soc. chim. [2] 48, 611. — [3]) Compt. rend. 105, 868.

wenn man zu einer alkoholischen Lösung von Acetylaceton absolut alkoholisches Kali oder Natron zufliefsen läfst. Diese Salze, kleine, hexagonartige, monosymmetrische Prismen, sind ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — *Magnesiumacetylaceton*, $(C_5H_7O_2)_2Mg$, durch Auflösen von Magnesiumcarbonat in einer heifsen, wässerigen Lösung von Acetylaceton gewonnen, krystallisirt in durchsichtigen, monosymmetrischen Prismen, welche bei 125° ohne Zersetzung sich trocknen lassen. — *Aluminiumacetylaceton*, $(C_5H_7O_2)_6Al_2$, resultirt bei der Einwirkung von Acetylaceton auf Aluminiumhydroxyd in verdünnter, salzsaurer Lösung. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, weniger löslich in Aether; sie zersetzen sich oberhalb 100°. — *Kupferacetylaceton*, $(C_5H_7O_2)_2Cu$. Aus einer verdünnten Kupferacetatlösung fällt eine heifse, gesättigte, wässerige Lösung von Acetylaceton blafsblaue, in Wasser unlösliche Nädelchen, aus einer verdünnten Chloridlösung dicke, blaue Krystalle, welche bei 125° getrocknet werden. — *Eisenacetylaceton*. Wässeriges Acetylaceton wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt, eine sehr empfindliche *Reaction*. Man erhält das Salz, welches sich in Aether mit rother Farbe löst, auch mittelst Ferrocarbonat; beim Erhitzen wird es leicht zersetzt. — *Bleiacetylaceton*, wie das Magnesiumsalz dargestellt, ist in Wasser löslich. — Das *Acetylaceton* zeigt also die Eigenschaften einer starken, einbasischen Säure; die alkoholische Lösung des *Aluminium*- und *Eisensalzes* wird durch Ammoniak nicht zersetzt. — *Methylacetylaceton* siedet bei 165°, liefert ein blaues *Kupfersalz* und giebt mit *Alkali*alkoholaten Niederschläge.

Ferner berichtete Derselbe[1]) über *Derivate des Acetylacetons und Synthese polyatomiger Alkohole*. Versucht man, eine wässerige Lösung des *Acetylacetons* mittelst Natriumamalgam zu reduciren, so entsteht, genau wie bei der Reduction des Acetons, *Isopropylalkohol* (Siedepunkt 79 bis 81°; Siedepunkt seines Jodids 89 bis 90°) und *Pinakon*, welches durch sein *Hydrat* identificirt wurde. Da die bei dieser Zersetzung gebildete Natronlauge das Acetylaceton in Aceton und Natriumacetat zerlegt (vgl. vorige S.),

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 48, 474.

so konnten natürlicher Weise nur Reductionsproducte des Acetons auftreten. Dagegen erhält man das erwartete *symmetrische*, *disecundäre*, *normale Amylglycol*, CH_3–CH(OH)–CH_2–CH(OH)–CH_3, bei der Reduction in saurer Lösung. Combes säuert hierzu die wässerige Lösung des Acetylacetons etwas mit Salzsäure an und fügt in kleinen Portionen einprocentiges Natriumamalgam zu, mit der Vorsicht, dafs durch zeitweisen Zusatz von Salzsäure eine alkalische Reaction der Flüssigkeit vermieden wird. Nach einigen Tagen ist die Reaction beendigt und man übersättigt nun mit Kaliumcarbonat, welches keinen Niederschlag hervorrufen darf, zieht mit Chloroform oder Aether aus, destillirt dann diese ab und fractionirt. Zwischen 175 bis 180° geht das Glycol über als farblose Flüssigkeit, die sich durch Geruch und Geschmack sehr vom Pinakon unterscheidet und nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Der Geruch des Glycols ist wenig angenehm, sein Geschmack zuckerartig, mit leicht bitterem Nachgeschmack. Es ist eine dickliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 177°, löst sich leicht in Wasser und wird aus dieser Lösung durch Kaliumcarbonat *nicht* abgeschieden. Bei weiterem Fractioniren der nach dem Abdestilliren obigen Glycols zurückbleibenden Flüssigkeit resultirt ein gelbliches Liquidum, welches gegen 270° siedet und ähnlich, aber stärker riecht wie das Glycol. Es ist dies das *Anhydrid des Diglycolamylalkohols*, CH_3–COH–CH_2–C(CH_3)–O–C(CH_3)–CH_2–COH–CH_3, welches durch Wasser keine Veränderung erleidet. Das *zweite*, nach der Theorie mögliche *Anhydrid* dieses Alkohols konnte nicht erhalten werden. — Erhitzt man *Acetylaceton* mit einem grofsen Ueberschufs von concentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht ungefähr 1,8) in geschlossenen Röhren einige Stunden auf 180 bis 185°, so entsteht *normales Pentan* vom Siedepunkt 37 bis 38°; diese Reaction eignet sich vorzüglich zur *Darstellung* des n-Pentans, da dasselbe hierdurch rasch und von grofser Reinheit erhalten wird. Erhitzt man das Gemisch auf nur 100 bis 105°, dann resultirt das *secundäre*, *normale Amyljodid*, CH_3–CHJ–CH_2–CH_2–CH_3, eine Flüssigkeit, die zwischen 145 bis 150° siedet, während das Erhitzen des Gemisches bei Wasserbadtempe-

ratur ein dem symmetrischen, disecundären, normalen Amylglycol entsprechendes *Jodid*, CH_3–CHJ–CH_2–CHJ–CH_3, ergiebt. Das letztere siedet gegen 180° und verliert bei dieser Temperatur Jod. — Chlor reagirt heftig mit *Acetylaceton* unter reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoff. Sättigt man Acetylaceton mit Chlor und erhitzt die erhaltene Flüssigkeit einige Tage im Sonnenlichte auf 130 bis 150°, während stets ein Strom trockenen Chlors durchgeleitet wird, so beginnt die Chlorwasserstoffentwickelung von Neuem und man erhält *symmetrisches Hexachlor-Acetylaceton*, CCl_3–CO–CH_2–CO–CCl_3, eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von stechendem, die Schleimhäute stark reizendem Geruch. Es siedet bei 258° unter Zersetzung und geht unter 20 mm Druck zwischen 190 bis 200° über. Die Constitution des Körpers wird begründet durch sein Verhalten gegen Alkalien; Natronlauge zersetzt ihn in *Trichloraceton* und *trichloressigsaures Natrium* nach der Gleichung CCl_3–CO–CH_2–CO–CCl_3 + NaOH = CCl_3–CO–CH_3 + CCl_3–COONa, und analog der Zersetzung des Acetylacetons durch Alkalien; Ammoniak reagirt heftig unter Bildung von *Chloroform* und *Acetamid*. — Die Einwirkung von Brom auf *Acetylaceton* ist ganz ähnlich derjenigen des Chlors. Mit einem grofsen Ueberschufs von Brom behandelt, entsteht das *symmetrische Hexabrom-Acetylaceton*, CBr_3–CO–CH_2–CO–CBr_3, welches, nach dem Umkrystalliren aus wasserfreiem Aether, schöne, farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 107 bis 108° bildet. Durch Alkalien wird dieses Hexabromderivat unter Entstehung von *Tribromaceton*, CBr_3–CO–CH_3, zersetzt; es mufs jedoch vorsichtig operirt werden. Das Tribromaceton ist eine gefärbte Flüssigkeit von lebhaftem, stechendem Geruch, welche nicht unzersetzt destillirt werden kann und mit Ammoniak *Bromoform* unter starker Reaction abspaltet. Die Bromsubstitutionsproducte des Acetylacetons, welche weniger als 6 Atome Brom im Molekül enthalten, liefsen sich bis jetzt nicht trennen, da sie nicht destillirbar und unkrystallisirbar sind. — Läfst man einen Strom trockenen Ammoniaks durch *Acetylaceton* gehen, so fallen sofort kleine, rein weifse Blättchen eines *Ammoniakadditionsproductes*, CH_3–CO–CH(NH_4)–CO–CH_3, nieder, welches aber sehr unbeständig ist und leicht

wieder in seine Bestandtheile zerfällt; beim Erhitzen auf 25 bis 30° zerlegt es sich in Aceton und Acetamid. — Die Reaction zwischen *Anilin* und *Acetylaceton* wird noch genauer untersucht werden; es bildet sich dabei eine angenehm riechende Flüssigkeit, die zwischen 285 bis 288° siedet.

A. Reformatsky[1]) studirte die Einwirkung von Jodmethyl und Zink auf *Diäthylketon*: *Synthese des Diäthylmethylcarbinols*. 100 g Diäthylketon und 495 g Jodmethyl wurden über feinkörnigem, frisch ausgeglühtem Zink in einem mit Quecksilberklappe versehenen und durch Kork verschlossenen Kolben einen Tag unter Eiskühlung, hierauf zehn Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Fünf Tage lang wurde nun am Rückflufskühler, anfangs gelinde, später bis zum Sieden erhitzt[2]), und darauf die erstarrte Masse in kleinen Portionen in Eiswasser eingetragen, wobei reichliche Gasentwickelung stattfand. Nach dem Zusatze von verdünnter Schwefelsäure wurde destillirt; Er erhielt 95 g eines Oeles, welches mit dem Dephlegmator fractionirt wurde. Das durch mehrfaches Fractioniren resultirende *Diäthylmethylcarbinol*, $(C_2H_5)_2$–C(OH)–CH_3, siedete zwischen 122 bis 123° und zeigte folgende Zahlen für sein specifisches Gewicht[3]):

bei 20°	(Wasser bei 0°)	0,8237	bei 20°	(Wasser bei 20°)	0,8245
„ 25°	(„ „ 0°)	0,8194	„ 25°	(„ „ 25°)	0,8210
„ 30°	(„ „ 0°)	0,8143	„ 30°	(„ „ 30°)	0,8179
„ 35°	(„ „ 0°)	0,8104	„ 35°	(„ „ 35°)	0,8143

Es bildet eine farblose, leicht bewegliche und angenehm riechende Flüssigkeit. — Der *Essigäther des Diäthylmethylcarbinols*, dargestellt durch Erhitzen des Alkohols mit Acetanhydrid im Einschlufsrohre auf 100° innerhalb 18 bis 20 Stunden, eine farblose Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch, siedet bei 148° (corr.); sein specifisches Gewicht beträgt:

bei 20°	(Wasser bei 0°)	0,8824	bei 20°	(Wasser bei 20°)	0,8834
„ 25°	(„ „ 0°)	0,8772	„ 25°	(„ „ 25°)	0,8789
„ 30°	(„ „ 0°)	0,8735	„ 30°	(„ „ 30°)	0,8767
„ 35°	(„ „ 0°)	0,8679	„ 35°	(„ „ 35°)	0,8721

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 36, 340. — [2]) Diese Operationen wurden in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen. — [3]) Mittelst des Sprengel'schen Pyknometers ausgeführt.

Das *Jodür des Diäthylmethylcarbinols*, eine braune Flüssigkeit, siedet zwischen 140 bis 144° unter theilweiser Zersetzung. — Die Oxydation des Carbinols mit dem Chromsäuregemisch ergab lediglich Essigsäure; es ist daher mit dem von A. Butlerow [1]) dargestellten Diäthylmethylcarbinol vollkommen identisch.

P. Menschikoff [2]) untersuchte die Einwirkung von *Zinkäthyl* und *Jodzinkäthyl* auf *Butyron*. Drei Versuche, bei welchen Zinkäthyl und Butyron in äquimolekularen Mengen auf einander einwirkten, zeigten, dafs *nicht* das *Zinkmonoäthylalkoholat des Aethyldipropylcarbinols* gebildet wird, wie es zu erwarten gewesen wäre, indem beim Fractioniren des Reactionsproductes wieder reines Butyron erhalten wurde. Ein weiterer Versuch (Einwirkung von Zink, Jodäthyl und Zinkäthyl auf Butyron) führte zu demselben Resultate. — Während also Zinkäthyl, selbst bei Gegenwart von Zink oder Jodäthyl, nicht auf Butyron zu reagiren vermag, tritt gleichwohl zwischen *Jodzinkäthyl* und *Butyron* Reaction ein, welche eine *jodzinkorganische* Verbindung liefert, die durch Wasser unter Bildung von *Aethyldipropylcarbinol* zersetzt wird: Jodäthyl wurde mit fein gekörntem Zink in einem Kolben so lange erwärmt, bis das Gemisch krystallinisch erstarrt war, hierauf zu dem entstandenen *Jodzinkäthyl*, $ZnJC_2H_5$, Butyron zugegossen. Nach genügendem Erwärmen und Umrühren war die Masse bimssteinähnlich geworden; dieselbe wurde in kleinen Portionen in Wasser eingetragen, und das Zersetzungsproduct mit dem Wasser abdestillirt. Das beim Fractioniren resultirende *Oel*, welches zwischen 174 bis 178° überging, erwies sich, wie schon erwähnt, als Aethyldipropylcarbinol. — Menschikoff stellt, auf diese Versuche und bekannte Thatsachen sich stützend, folgende zwei Sätze auf: 1. Die freien *Zinkalkyle* sind nicht befähigt, mit den *Ketonen* in eine Reaction zu treten, die der bei den Aldehyden und Oxalsäureäthern stattfindenden ähnlich ist. Die *Methylketone* condensiren sich unter Einwirkung der Zinkalkyle, die nicht methylhaltigen geben augenscheinlich *Molekularverbindungen*, welche durch Wasser aufs Neue in Ketone und

---

[1]) JB. f. 1865, 460 f. — [2]) J. pr. Chem. [2] 36, 347.

gesättigte, den Zinkalkylen entsprechende Kohlenwasserstoffe zerfallen; 2. *Jodzinkalkyle* condensiren die Methyl enthaltenden Ketone; die nicht methylhaltigen dagegen reagiren mit den ersteren völlig so, wie mit Allyljodid und Zink, und liefern *tertiäre Alkohole*.

H. Gautier[1]) fasst die Resultate einer Versuchsreihe über die Einwirkung von *Chlor* auf *Acetophenon*, wie folgt, zusammen. Im Gegensatze zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen wird das Acetophenon durch Chlor stets in der Seitenkette substituirt, ob die Einwirkung in der Kälte oder Wärme stattfindet; das Licht beeinflufst nur die Geschwindigkeit des Reactionsverlaufs. Das früher beschriebene flüssige *Dichloracetophenon*[2]) erstarrt nach neuen Beobachtungen; es bildet grofse Krystalle, schmilzt bei 19° und destillirt im Vacuum bei 143° (25 mm).

K. Buchka und P. H. Irish[3]) fanden bei der *Einwirkung von Kaliumferricyanid auf Acetophenon*, dafs *Phenylglyoxylsäure* nicht als erstes Product der Oxydation in alkalischer Lösung auftritt, sondern vielmehr, in zweiter Linie, durch Zerfall des vorher gebildeten *Nitrils*, $C_{16}H_{15}NO_2$, entsteht. Werden 50 g Ferricyankalium und 5 g Aetzkali in einem halben Liter Wasser gelöst und mit 3 g Acetophenon versetzt, so fällt ein Niederschlag, der nach 12 Stunden abzufiltriren und mit Wasser sorgfältig zu waschen ist. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man den neuen Körper, das *Nitril*, in farblosen, verfilzten, feinen Nädelchen, die beim Erhitzen sich, ohne zu schmelzen, langsam zersetzen. Aufser diesem Körper waren bei der Reaction Benzaldehyd, Benzoësäure und geringe Mengen einer *Säure*, $C_{16}H_{16}O_4$ (siehe unten), aber *keine* Phenylglyoxylsäure gebildet worden. Dagegen zeigt das aus der alkalischen Flüssigkeit isolirte Säuregemisch die Claisen'sche[4]) Reaction auf Phenylglyoxylsäure, wenn man das rothe Blutlaugensalz mehrere Tage auf Acetophenon hat einwirken lassen. Das bei der Reaction entstandene *Nitril*, $C_{16}H_{15}NO_2$, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit

---

[1]) Compt. rend. 104, 1714. — [2]) Gautier, JB. f. 1886, 1645 f. — [3]) Ber. 1887, 386. — [4]) JB. f. 1877, 761.

schön violettrother Farbe auf, welche Färbung beim Verdünnen verschwindet. Schüttelt man die verdünnte schwefelsaure Lösung mit Benzol, so bleibt dieses *farblos*, ein Unterschied von der Phenylglyoxylsäure. Concentrirte Salzsäure und Salpetersäure lösen das Nitril gleichfalls mit rother Farbe auf; erhitzt man dasselbe mit verdünnter Kalilauge, so entsteht das *Kaliumsalz* der vorher erwähnten *Säure*, $C_{16}H_{16}O_4$, indem Ammoniak abgespalten wird. Die freie Säure, aus dem Kaliumsalze auf gewöhnliche Weise abgeschieden, stellt zunächst ein gelblich gefärbtes Oel vor, welches über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt (Schmelzpunkt 99 bis 101°; uncorr.). Die Säure und ihre Salze lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll violettrother Farbe auf. Analysirt wurden das *Kaliumsalz*, $C_{16}H_{15}O_4K$, und das *Baryumsalz*, $[(C_{16}H_{15}O_4)_2Ba]_2 . 7 H_2O$; beide Salze bilden feine Nädelchen. — Wird das durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigte *Nitril* 1½ Tage lang mit concentrirter Kalilauge gekocht, so spaltet sich dasselbe in *Acetophenon* und *Phenylglyoxylsäure* [1]), die durch ihr krystallwasserfreies Baryumsalz identificirt wurde. Buchka und Irish halten es deshalb für wahrscheinlich, dafs dem *Nitril* die Constitution

$C_6H_5{-}C{=}[{-}CH_3, {-}OH]\,C_6H_5{-}C{=}[{-}OH, {-}CN]$ und der *Säure* die folgende $C_6H_5{-}C{=}[{-}CH_3{-}OH]\,C_6H_5{-}C{=}[{-}OH, {-}COOH]$ zukomme. — Obige Bildungsweise des Nitrils, $C_{16}H_{15}NO_2$, kann zur Erkennung auch sehr kleiner Mengen von *Acetophenon* dienen, welches in neuerer Zeit unter dem Namen „*Hypnon*" als Schlafmittel [2]) in den Handel gebracht wird. Die Reaction wird folgendermafsen ausgeführt: Zu 5 ccm einer 10 procentigen Ferricyankaliumlösung und dem gleichen Volumen einer 10 procentigen Kalilauge wird ein Tropfen Acetophenon zugegeben, hiermit eine bis zwei Minuten erwärmt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Der nach Verdunsten des Aethers bleibende, schwach gelbliche Rückstand löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit

[1]) JB. f. 1878, 782. — [2]) Dujardin-Beaumetz und Bardet, JB. f. 1885, 1849.

intensiv *rother* Farbe auf, ohne die Reaction der Phenylglyoxylsäure zu geben. — Oxydirt man *Methyl-p-xylylketon* [1]) unter den oben für das Acetophenon angegebenen Bedingungen, so entsteht neben *p-Xylylglyoxylsäure* und *(o-allo-m-) Dimethylbenzoësäure* eine bisher noch nicht im festen Zustande erhaltene *Verbindung*, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön rother Farbe auflöst. *m-p-Dimethylphenylmethylketon* [2]) liefert einen nicht sauren *Körper*, dessen Lösung in concentrirter Schwefelsäure eine dunkelgrüne Farbe besitzt, und eine *Säure*, welche mit Phenol und Schwefelsäure einen rothen *Farbstoff* bildet, der in Wasser unlöslich ist, in Alkalien aber sich mit fuchsinrother Farbe auflöst. — Bei *Acetothiënon* scheint Ferricyankalium in alkalischer Lösung nur oxydirend zu wirken, während dieses Reagens *Benzophenon* in der Kälte nicht angreift. — Dieselben [3]) setzten Ihre Untersuchung *über die Oxydation von Ketonen mittelst Kaliumferricyanid* weiter fort und gelangten dabei zur *p-Tolylglyoxylsäure*, sowie zur *o-Xylylglyoxylsäure*. — Oxydirt man *p-Methyltolylketon* unter den angegebenen Bedingungen mit alkalischer Kaliumferricyanidlösung, so entsteht, wenn die Operation nach sechs Stunden unterbrochen wird, ein Gemisch von p-Toluylsäure und *p-Tolylglyoxylsäure*. Man trennt beide durch Destillation mittelst Wasserdampf, wobei die erstere Säure sich verflüchtigt. Ihr Schmelzpunkt lag bei 177° [176 bis 177° nach Beilstein und Yssel [4]), 180° nach Fischli]; das *p-toluylsaure Baryum*, $[C_6H_4(CH_3)-CO-O]_2Ba . 2H_2O$, wurde analysirt; Noad [5]) konnte dasselbe nicht gut krystallisirt erhalten, während es schöne, feine Nädelchen bildet. Dem Destillationsrückstande wird die *p-Tolylglyoxylsäure* durch Aether entzogen; sie schmilzt zwischen 95 bis 97° (uncorr.). Analysirt wurden das *Baryumsalz*, $[C_6H_4(CH_3)-CO-CO-O]_2Ba . 8H_2O$, kleine Nadeln, und das *Kaliumsalz*, $C_6H_4(CH_3)-CO-CO-OK$, perlmutterglänzende Blättchen. Mit Phenylhydrazin giebt die Säure eine schön kry-

---

[1]) Claus und Wollner, JB. f. 1885, 1644 f. — [2]) Claus (und Claussen), JB. f. 1886, 1647 f. — [3]) Ber. 1887, 1762. — [4]) JB. f. 1866, 355. [5]) JB. f. 1847 u. 1848, 713.

stallisirende, bei 144° schmelzende *Hydrazinverbindung*. Beim Erwärmen der Säure mit concentrirter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol entsteht, ähnlich wie aus Phenylglyoxylsäure, ein in Benzol löslicher, rother *Farbstoff*. Zum Beweis, dafs die vorliegende Tolylglyoxylsäure in der That eine p-Verbindung sei, wurde dieselbe in alkalischer Lösung mit Permanganat oxydirt, wobei nur Terephtalsäure entstand. — Durch analoge Oxydation wird aus dem *Methyl-o-xylylketon* die *o-Xylylglyoxylsäure* erhalten. Die freie Säure schmilzt bei 92° (uncorr.); ihr *Baryumsalz*, $[C_6H_3(CH_3)_2-CO-CO-O]_2Ba$, krystallisirt in feinen Nadeln. — Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs, entgegen der Claus'schen Regel [1]), alle *gemischten Ketone*, sowie die correspondirenden *Verbindungen der Thiophenreihe*, durch Wahl eines geeigneten Oxydationsmittels in die entsprechenden *α-Ketoncarbonsäuren* überführbar sind. — Buchka und Irish haben im Verlauf Ihrer Untersuchung auch das *m-Methyltolylketon* durch Destillation von *m-toluylsaurem* und *essigsaurem Calcium* dargestellt. Es bildet eine zwischen 218 bis 220° siedende Flüssigkeit, welche bei niederer Temperatur nicht erstarrt und durch Einwirkung von alkalischem Kaliumferricyanid gleichfalls eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige *Säure* liefert.

Anschliefsend an die Untersuchung der Einwirkung von *Salpetersäure* (spec. Gewicht 1,4) auf *p-Tolylmethylketon* [2]) berichtete A. F. Hollemann [3]) *über die Einwirkungsproducte von Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4) auf Acetophenon.* Man löst 10 g Acetophenon in 80 g rother Salpetersäure (1,4) durch Erwärmen auf 30 bis 40°. Nach einigem Stehen treten rothe Dämpfe auf, die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten, von welchen die obere in einem bis zwei Tagen fest wird. Durch Waschen der festen Masse mit Wasser und Auskochen mit Aether bleibt ein weifser *Körper* zurück, der bei 177 bis 179° schmilzt, stickstoffhaltig ist und in den meisten Lösungsmitteln schwer sich auflöst; aus Eisessig krystallisirt er in sternförmig gruppirten Nädelchen. Ausbeute 7 bis 8 Proc. des angewandten Acetophenons. — Die ätherische

[1]) JB. f. 1886, 1647 f. u. 1649 f. — [2]) Dieser JB. S. 774. — [3]) Ber. 1887, 3359.

Lösung hinterläfst beim Verdunsten eine mit Oel durchtränkte Krystallmasse, die nach einigen Krystallisationen weifs ist und dann bei 87° schmilzt. Es ist dieser *Körper*, $C_8H_5NO_2$, das *Homologe* der aus p-Tolylmethylketon erhaltenen *Verbindung*, deren Zusammensetzung nach erneuter Prüfung die *Formel* $C_9H_7NO_2$ entspricht, während früher (l. c.) $C_9H_8NO_2$ angegeben worden war. Ausbeute ziemlich gut. Alkohol und Aether lösen den Körper leicht, Petroläther schwer, in Wasser ist er unlöslich. Kalilauge oder concentrirte Schwefelsäure führen ihn, analog wie die Verbindung $C_9H_7NO_2$ in p-Toluylsäure, in *Benzoësäure* über; mittelst Essigsäure und Zinkstaub reducirt, entsteht daraus *Diphenyläthylendiketon*[1]) vom Schmelzpunkt 143° (nach Claus und Werner 140°). — Zur Charakterisirung des Körpers als *Diketon* 1,4 wurde er nach Knorr's Methode[2]) in *α-α'-Diphenylpyrrol* übergeführt: weifse, in Alkohol und Aether leicht lösliche Blättchen, die durch Salzsäure roth werden. — Nach Ansicht Hollemann's kommt dem Molekül des *Körpers* mit der empirischen Formel $C_8H_5NO_2$ die verdoppelte $C_{16}H_{10}N_2O_4$ und somit die *Structur* $C_6H_5-CO-(C_2N_2O_2)-CO-C_6H_5$ zu. Der Körper reagirt mit Acetylchlorid nicht.

M. Lewy[3]) studirte *die Einwirkung von Säureamiden auf Monobromacetophenon*[4]). — *Acetamidbase*, $C_{10}H_9NO$. Bromacetophenon wird mit der doppelten Gewichtsmenge *Acetamid* ungefähr eine Stunde lang auf 120 bis 130° im Oelbade erhitzt und das erkaltete Reactionsproduct mit Wasserdampf behandelt. Die erhaltenen Oeltröpfchen erstarren bald zu einer Krystallmasse der Acetamidbase, welche aus Aether und Alkohol in langen, farblosen, bei 45° schmelzenden Nadeln krystallisirt[5]). Die Base destillirt unzersetzt zwischen 241 und 242° (uncorr.); ihre *Salze* zersetzen sich beim Kochen mit Wasser. Das *salzsaure Salz*, $C_{10}H_9NO.HCl$, kleine Nädelchen, liefert ein orangefarbenes *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$, dessen feine

---

[1]) Dieser JB.: aromatischen Säuren. Die *Verbindung* $C_9H_7NO_2$ hatte bei gleicher Behandlung *p-Ditolyläthylendiketon* ergeben. — [2]) JB. f. 1885, 805 f. — [3]) Ber. 1887, 2576. — [4]) Vgl. O. F. Blümlein, JB. f. 1884, 1060. — [5]) Daselbst.

Nädelchen zwischen 130 bis 140° unter Zersetzung schmelzen. Das *schwefelsaure Salz*, $(C_{10}H_9NO)_2 . H_2SO_4$, bildet perlmutterglänzende Blättchen. Das *pikrinsaure Salz*, citronengelbe Nadeln, schmilzt bei 133 bis 134° und löst sich in Alkohol, Aether, Benzol sowie in viel Wasser. — *Formamidbase*, C_9H_7NO. Dieselbe entsteht, wenn gleiche Gewichtsmengen Bromacetophenon und *Formamid* auf 130 bis 140° erhitzt werden. Die Base stellt ein farbloses, dickes, eigenthümlich riechendes Oel vor, welches an der Luft sich gelb färbt, in einer Kältemischung strahlig-krystallin erstarrt und dann bei 6° schmilzt. Sie destillirt unverändert zwischen 220 bis 222° (uncorr.). Ihr *Chlorhydrat*, $C_9H_7NO . HCl$, eine weiſse, blätterig-krystalline Masse, schmilzt gegen 80° und giebt ein *Platindoppelsalz*, $(C_9H_7NO . HCl)_2PtCl_4 . 2H_2O$, in Form feiner, gelber Nadeln. —*Benzamidbase*, $C_{15}H_{11}NO$. *Benzamid* reagirt beim Zusammenschmelzen (140 bis 150°) mit Bromacetophenon genau wie Acetamid. Die Base krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättern, schmilzt bei 102 bis 103° und siedet bei 338 bis 340°. In der Wärme lösen Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. die Base leicht. Das *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{11}NO . HCl$, wird aus warmer Salzsäure in feinen, verfilzten Nädelchen erhalten. — Auch *Monochloraceton* wirkt auf *Säureamide* leicht ein.

A. Haller [1]) berichtete über *Cyanacetophenon*, $C_6H_5-CO-CH_2-CN$ [2]). Die weiſsen Nädelchen des Körpers (vom corr. Schmelzpunkte 80,5°) lösen sich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether; in kaltem Wasser und Petroläther sind sie wenig löslich. Der Körper löst sich leicht in *Alkalien*, doch sind die dabei gebildeten *Salze* nicht faſsbar. — *Silbersalz*, $C_6H_5-CO-CHAg-CN$. Man erhält es in Form eines weiſsen, in Wasser und Alkohol unlöslichen, in Ammoniak löslichen Niederschlages beim Zusatz von Silbernitrat zu einer wässerig-alkoholischen Lösung des Cyanacetophenons, welche mittelst Natronlauge oder Ammoniak neutralisirt wurde. Das Licht zersetzt es. — Durch Kochen mit einer sehr concentrirten Aetzkalilösung zersetzt sich

---

[1]) Compt. rend. 104, 1448; Bull. soc. chim. [2] 48, 23. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 1522.

das Cyanacetophenon in Ammoniak, Benzoësäure und Essigsäure. — Sättigt man eine auf 0° abgekühlte Lösung des Ketons in absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoff, so fallen weifse Nädelchen der *Verbindung* $C_{11}H_{14}O_2NCl$ vom Schmelzpunkt 140° (corr.) nieder. Dieselbe ist unlöslich in Wasser und Aether; ihr Pulver wirkt stark reizend auf die Schleimhäute. Analog den Chlorhydraten der Imidoäther von Pinner und Klein[1]) kommt ihr wohl die Constitution eines *Chlorhydrats des Benzoylacetimidoäthyläthers*, $C_6H_5-CO-CH_2-C\equiv[=NH.HCl, -OC_2H_5]$, zu. Mit Ammoniak erhält man aus diesem Chlorhydrat *Benzoylacetimidoäthyläther*, $C_6H_5-CO-CH_2-C\equiv[=NH, -OC_2H_5]$, in Aether und Alkohol sehr leicht lösliche Prismen oder Tafeln vom Schmelzpunkt 89,5° (corr.), neben Chlorammonium. Beim Behandeln mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure liefert der Aether den *Nitrosokörper*, $C_6H_5-CO-CH_2-C\equiv[=N-NO, -OC_2H_5)$, welcher in strahlenförmigen Nädelchen vom Schmelzpunkt 117° krystallisirt und leicht die Liebermann'sche Reaction giebt. Mit verdünntem Alkohol erhitzt, zerfällt das Chlorhydrat in Chlorammonium und *Benzoylessigäther*. — Läfst man *Cyanacetophenon* einige Wochen mit Alkohol und Salzsäure stehen, dann erhält man Benzoësäure- und Essigsäure-Aethyläther; der erstere zeigte den Siedepunkt 210°. — Natriummetall führt den *Cyanessigäther*[2]) in die *Natriumverbindung* $NC-CHNa-COOC_2H_5$ über, aus welcher mittelst Jodalkylen und Säurechloriden die *Ester*, $NC-CH\overset{+}{R}-COOC_2H_5$ und $NC-CH\overset{-}{R}-COOC_2H_5$ dargestellt werden können.

H. Goldschmidt und E. Kisser[3]) führten *Untersuchungen über das Carvol* aus. Da die Reduction der *Phenylhydrazinverbindung* desselben, $C_8H_{14}=N_2H-C_6H_5$, in alkoholischer Lösung mittelst Natriumamalgam und Essigsäure nur eine geringe Menge einer neuen *Base* ergeben hatte, versuchten Sie die Reduction[4]) des *Carvoxims* durchzuführen. Zu einer Lösung von 4g des letzteren

---

[1]) JB. f. 1877, 337; f. 1878, 328; f. 1883, 478 ff. — [2]) Vgl. diesen JB.: Säuren der Fettreihe (A. Haller, Cyanessigäther). — [3]) Ber. 1887, 486. — [4]) Vgl. JB. f. 1886, 1092.

in 40 bis 50 ccm Alkohol wurden nach und nach 200 g $2^1/_2$ procentiges Natriumamalgam, sowie ungefähr 20 g Eisessig zugesetzt. Es wurde nach drei Stunden mit Wasser verdünnt, vom Quecksilber abgegossen, filtrirt, mit Aether extrahirt, darauf starke Natronlauge zugesetzt und nochmals mit Aether extrahirt. Der letztere wurde nach dem Trocknen mit calcinirter Potasche verjagt, darauf das Oel unter vermindertem Druck fractionirt und der bei 160 bis 190° übergehende Antheil für sich aufgefangen. Die neue Base, das *Carvylamin*, $C_{10}H_{17}N$, war folgendermaſsen gebildet worden: $C_{10}H_{14}NOH + 4H = H_2O + C_{10}H_{15}-NH_2$. Frisch bereitet bildet es eine wasserhelle Flüssigkeit von stark aromatischem, basischem Geruch mit der Eigenschaft, begierig Kohlensäure zu absorbiren. Das *salzsaure Carvylamin*, $C_{10}H_{17}N HCl$, durch vorsichtiges Einleiten von Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung erhalten, stellt ein weiſses, krystallines, bei 180° unter Zersetzung schmelzendes Pulver vor, das sich in Wasser leicht löst. Aus absolutem Alkohol erhält man es in Form feiner, seidenglänzender Nädelchen. Die aus dem Chlorhydrat mittelst Natronlauge isolirte *Base* giebt mit alkoholischem Kali und Chloroform die Pseudocyanürreaction, wodurch sie sich als *primäres Amin* charakterisirt. Ihre *Benzoylverbindung* bildet weiſse Nadeln vom Schmelzpunkt 169°. Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit Natriumnitrit scheidet sich ein eigenthümlich riechendes *Oel* ab, welches vielleicht mit Leuckart's[1]) *Carveol*, $C_{10}H_{15}-OH$, identisch ist. — *Hydrochlorcarvol*[2]), $C_{10}H_{15}ClO$, entsteht beim Einleiten von *Salzsäuregas* in *Carvol*. Nach einer Stunde wird in Wasser gegossen, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und dann im Vacuum über Chlorcalcium verdunsten lassen. Dieses Hydrochlorcarvol bildet ein schwach bräunlich gefärbtes Oel, welches beim Destilliren Salzsäure abspaltet. Es verhält sich wie ein *Keton*, indem es in alkoholischer Lösung

---

[1]) Dieser JB. S. 1294. — [2]) Schon Varrentrapp beobachtete die Vereinigung von Carvol mit Chlorwasserstoff im Verhältniſs gleicher Moleküle; vgl. Liebig's Handwörterbuch der Chemie 4, 686.

mit salzsaurem *Hydroxylamin* bei Gegenwart von Natronlauge leicht reagirt, und zwar unter Bildung von *Hydrochlorcarvoxim* [1]), $C_{10}H_{15}Cl=NOH$. Aus heifsem Ligroïn wurde dieses in den charakteristischen über einander geschichteten Tafeln vom Schmelzpunkt 132° erhalten. *Phenylhydrazin* und *Hydrochlorcarvol* vereinigen sich in alkoholischer Lösung unter Bildung kleiner, weifser Prismen vom Schmelzpunkt 137° und von der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}Cl=N_2H-C_6H_5$; beim Stehen an der Luft zersetzen sie sich. — In ein Gemenge gleicher Moleküle *Carvol* und *Acetessigäther* wurde eine Stunde lang Salzsäuregas unter Kühlung eingeleitet, das Product nach mehrtägigem Stehen in Wasser gegossen, mit Aether extrahirt und der getrocknete ätherische Auszug im Vacuum verdunstet. Es blieben Krystalle, gemengt mit einem *Oel*, zurück, welches durch Ligroïn entfernt wurde. Die Krystalle, weifse, glänzende, harte Prismen, schmolzen bei 146° und besafsen die Zusammensetzung $C_{16}H_{25}ClO_4$; die *Verbindung* ist demnach durch Addition je eines Moleküls Carvol, Chlorwasserstoff und Acetessigäther entstanden. Vielleicht besitzt sie die Formel $C_9H_{15}Cl=C(OH)-CH=[-COCH_3, -COOC_2H_5]$; sie reagirt selbst in der Wärme, nicht mit Acetylchlorid. Das Oel, sowohl wie die Verbindung werden weiter untersucht. — Mit *Aceton* reagirt *Carvol* bei Gegenwart von Chlorwasserstoff nicht; es bildet sich lediglich Hydrochlorcarvol. — Hieran anschliefsend entwickelt Goldschmidt Seine Ansichten über die Constitution des *Carvols*, welches Er als ein *Ketodihydrocymol*, $C_3H_7-C=CH-CO-CH(CH_3)-CH=CH$, auffafst. Ferner ist nach Ihm Carvol in Bezug auf Limonen ein *Ketolimonen*; dem *Limonen* käme dann folgende *Constitution* $C_3H_7-C=CH-CH_2-CH(CH_3)-CH=CH$ zu.

Dieselben [2]) setzten Ihre vorstehenden Untersuchungen über das *Carvol* weiter fort. *Hydrobromcarvol* wird erhalten, wenn man in Carvol so lange Bromwasserstoff einleitet, bis keine Absorption mehr stattfindet. Die Reindarstellung wurde wie bei der Chlorverbindung ausgeführt. Das Hydrobromcarvol, $C_{10}H_{15}BrO$,

---

[1]) Goldschmidt und Zürrer, JB. f. 1885, 1145 f. — [2]) Ber. 1887, 2071.

bildet ein dunkles, schweres Oel von eigenthümlichem Geruch. Es ist nicht unzersetzt flüchtig; schon bei 50° wird daraus Bromwasserstoff abgespalten. Weniger beständig als das Hydrochlorcarvol, zersetzt es sich in feuchtem Zustande unter Bromwasserstoffentwickelung und Verharzung. — *Hydrobromcarvoxim* wurde sowohl durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Carvoxim in methylalkoholischer Lösung, als auch durch Reaction berechneter Mengen *Hydrobromcarvol* mit freiem Hydroxylamin dargestellt. Das Hydrobromcarvoxim, $C_{10}H_{15}Br{=}NOH$, krystallisirt aus heifsem Ligroïn in farblosen, glänzenden Prismen, aus heifsem Alkohol in schönen Nadelbüscheln vom Schmelzpunkt 116°. Es löst sich in Alkalien und wird durch Säuren wieder gefällt; es färbt sich allmählich dunkel und zerfliesst zu einer klebrigen Masse. — Die *Phenylhydrazinverbindung des Hydrobromcarvols*, $C_{10}H_{15}Br{=}N_2H{-}C_6H_5$, entsteht leicht beim Zusammenbringen der Componenten in alkoholischer Lösung. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol werden gelbliche, bei 119° schmelzende, sehr zersetzliche Nädelchen erhalten. Beim Versetzen von 4 g *Hydrobromcarvol* in alkoholischer Lösung mit 3 g salzsaurem *Hydroxylamin* — also mehr, als zur Bildung des Oxims nöthig ist — und 1,8 g Aetznatron scheiden sich nach einigen Stunden lange, dünne, weifse Nadeln eines *Körpers* ab, der kein Brom mehr enthält und isomer mit Carvoxim ist. Dieses so erhaltene *Isocarvoxim*, $C_{10}H_{15}NO$, schmilzt zwischen 142 bis 143°, ist in kaltem Alkohol sehr wenig, dagegen in Säuren und Alkalien leicht löslich. Der basische Charakter ist beim Isocarvoxim stärker ausgeprägt, als beim Carvoxim. Auch das *Hydrobromcarvoxim* geht leicht in *Isocarvoxim* über, wenn das erstere in alkoholischer Lösung mit überschüssigem, freiem *Hydroxylamin* zusammengestellt wird. Daraus folgt, dafs bei der Bildung von Isocarvoxim aus Hydrobromcarvol dieses zuerst in das Hydrobromcarvoxim übergeführt wird. Nicht allein durch Hydroxylamin wird das *Hydrobromcarvoxim* unter Bromwasserstoffabspaltung in *Isocarvoxim* verwandelt, sondern auch durch Einwirkung von alkoholischem Kali. In den Mutterlaugen von den Isocarvoximdarstellungen konnten stets kleine Mengen von *Carvoxim* nachgewiesen werden.

Von Verbindungen wurden dargestellt: ein weifses *Natriumsalz* und das *Benzoylisocàrvoxim*, $C_{10}H_{14}$=NO—C_7H_5O. Das letztere bildet sternförmig gruppirte, weifse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 112°, welche sich in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösen. *Isocarvoxim* vermag *nicht* Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff zu addiren, wie dies beim Carvoxim der Fall ist. — Versuche, aus dem *Phenylhydrazinderivat des Hydrobromcarvols* Bromwasserstoff abzuspalten, verliefen resultatlos. — Weiter wurden Versuche angestellt, um das *Hydrobromcarvol* durch Bromwasserstoffentziehung in Isocarvol überzuführen; aber auch diese blieben ohne Resultat. Sowohl die Destillation von Hydrobromcarvol, als auch die Anwendung einer Méthode von Wallach [1]) auf diesen Körper, und endlich die Einwirkung von alkoholischem Kali in der Kälte lieferte lediglich ein Gemenge von *Carvol* mit dem ihm isomeren *Carvacrol*. — Als *Isocarvoxim* mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und die Lösung mit Wasserdampf destillirt wurde, ging ein Oel über, das sich als *Carvacrol* (Siedepunkt 232°) erwies. Um in dem sauren Rückstande Hydroxylamin mit Sicherheit nachweisen zu können, wurde alkalisch gemacht, wodurch ein weifser, flockiger Niederschlag entstand, und etwas *Oenanthol* zugefügt. Nachdem überschüssiges Oenanthol durch Aether entfernt, neutralisirt und dann mit Aether extrahirt worden, hinterliefs die ätherische Lösung die glänzenden Blättchen des *Oenanthoxims*, C_7H_{14}=NOH [2]). Das Isocarvoxim zerfällt demnach theilweise in Carvacrol und Hydroxylamin. Der oben erwähnte weifse Niederschlag wurde in Aether gelöst, dem Verdunstungsrückstande durch Ligroïn und wenig Benzol ein rothvioletter Farbstoff in geringen Mengen entzogen, worauf die Verbindung in farblosen, dünnen, glasglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 94° erhalten wird. Sie besitzt einen an Indol erinnernden Geruch, ist in kaltem Wasser unlöslich und krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden, durchsichtigen Pyramiden. Die Verbindung, welche einen basischen Charakter besitzt, ist ein *Isomeres des Carvoxims*, hat also die Zusammen-

---

[1]) Dieser JB. S. 715 (Kochen mit Eisessig und Natriumacetat). — [2]) JB. f. 1883, 634 (Oenanthaldoxim).

setzung $C_{10}H_{15}NO$. Ihr *salzsaures Salz* krystallisirt; das *Platindoppelsalz* ist leicht zersetzlich. Sie zeigt die Carbylaminreaction nicht und scheint auch nicht mit salpetriger Säure zu reagiren. Dem *Isocarvoxim* schreiben Goldschmidt und Kisser die *Constitution* $CH_2-C(C_3H_7)=CH-C(NOH)-C(CH_3)=CH$ zu, woraus für das *Isocarvol* die *Constitution* $CH_2-C(C_3H_7)=CH-CO-C(CH_3)=CH$ sich ergiebt. Letzteres scheint für sich nicht existenzfähig zu sein, denn immer, wo seine Entstehung zu erwarten wäre, tritt als Reactionsproduct das isomere Carvacrol auf.

P. Adam [1]) führte synthetische Versuche über einige *Ketonderivate des Diphenyls* aus. Man erhält *Diphenyl-Diphenylaceton* (*Diphenylbenzophenon* [2]), $C_6H_5-C_6H_4-CO-C_6H_4-C_6H_5$, wenn man zu 150 g Aluminiumchlorid nach und nach ein Gemisch von 150 g *Diphenyl*, 200 g Schwefelkohlenstoff und 100 g Phosgen zugiebt und die Reaction durch gelindes Erwärmen beendigt; Ausbeute beinahe theoretisch. Der Körper krystallisirt in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 229°; im Uebrigen zeigt er die von Weiler [2]) angegebenen Eigenschaften. Seine Reduction zu *Diphenylbenzhydrol* [3]), $C_6H_5-C_6H_4-CH(OH)-C_6H_4-C_6H_5$, geschieht am besten in Alkohol-Benzollösung. Die Einwirkung von Phosgen auf Diphenyl bei Gegenwart von Chloraluminium in der *Hitze* ergiebt dasselbe Keton, aber eine schlechte Ausbeute (20 Proc. der Theorie). — *Methylenchlorid* wirkt bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff [4]) in der Kälte kaum auf *Diphenyl* ein; ohne Schwefelkohlenstoffzusatz und beim Erhitzen entsteht leicht *Fluoren* [5]). — *Acetylchlorid* reagirt mit *Diphenylamin* mit oder ohne Zusatz von Schwefelkohlenstoff, in der Kälte oder Hitze unter Bildung des Körpers $C_{14}H_{12}O = C_6H_5-C_6H_4-CO-CH_3$, eines *Diphenylmethylketons* (*Diphenyl-Acetyls*). Der Körper besitzt einen angenehmen, dem Methylbenzoyl (Methylphenylketon) ähnlichen Geruch. Seine weifsen, biegsamen Krystalle lösen sich leicht in Alkohol und Aceton; er schmilzt bei 121° und siedet bei 325 bis 327°.

[1]) Compt. rend. 104, 691. — [2]) JB. f. 1874, 449 f. — [3]) Daselbst. — [4]) Vgl. Elbs, JB. f. 1885, 583 f. — [5]) Diphenylenmethan, JB. f. 1873, 374; f. 1874, 413 f.; f. 1876, 417; f. 1878, 395.

A. Claus und C. Föcking[1]) berichteten über *die Methyl- und Durylketone aus asymmetrischem und symmetrischem Durol.* Zur Darstellung der *Durole*[2]) wurden 100 g gekörntes Aluminiumchlorid mit Schwefelkohlenstoff übergossen, hierauf mit 100 g *Mesitylen* resp. *Pseudocumol*, sowie 140 g Jodmethyl versetzt und die Mischung fünf Tage auf dem Dampfbade unter Rückflufs erhitzt. Es entstehen die *drei* Durole neben einander, indefs bei Anwendung von Mesitylen vorwiegend das *asymmetrische*, aus Pseudocumol aber vorwiegend das *symmetrische Durol.* Man trennt durch wiederholtes fractionirtes Ausfrieren und Ausschmelzen: Bei — 10° bleibt *Isodurol* (Siedepunkt 196 bis 197°, uncorr.) flüssig; bei gewöhnlicher Temperatur besteht der Rückstand aus reinem, *symmetrischem Durol* (Schmelzpunkt 79°, uncorr.), während das Flüssige *v-Durol (Prehnitol)* (Schmelzp. — 4°; Siedep. 200 bis 204°, uncorr.) enthält; die Ausbeute an letzterem ist sehr gering. — *Asymmetrisches Durylmethylketon*, $(CH_3)_{4[2,3,4,6]} \equiv C_6H -_{[1]}CO-CH_3$, in Schwefelkohlenstofflösung mittelst der Aluminiumchloridreaction dargestellt, ist eine farblose, stark lichtbrechende, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 253 bis 255° (uncorr.); es kann nicht zum Erstarren gebracht werden. Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Benzol u. s. w. lösen es leicht, Wasser nicht; es ist mit überhitztem Wasserdampf unzersetzt destillirbar. Seine *Phenylhydrazinverbindung*, schwach gelbe, verfilzte Nadeln, beginnt bei 215° sich zu zersetzen, ohne vorher zu schmelzen; am Lichte wird sie braun. Das *Oxim*, leicht veränderliche, kleine Blättchen, schmilzt bei 148° (uncorr.). — Das *(2, 3, 4, 6)-Tetramethylphenylmethylcarbinol*, $(CH_3)_{4[2,3,4,6]} \equiv C_6H-_{[1]}CH(OH)-CH_3$, durch Reduction des Ketons mittelst Zinkstaub in alkoholischer Kalilösung erhalten, bildet eine schwach gelbe, über 400° siedende Flüssigkeit. Bei Anwendung von Zink und Salzsäure entsteht hauptsächlich auch dieses Carbinol, neben einer geringen Menge farbloser, bei 115° (uncorr.) schmelzender Kryställchen, die wohl das *Pinakon* vorstellen. — Die *(2, 3, 4, 6)-Tetramethylphenylglyoxylsäure*, $(CH_3)_{4[2,3,4,6]} \equiv C_6H-_{[1]}CO-CO_2H$, bei

---

[1]) Ber. 1887, 3097. — [2]) Jannasch und Fittig, JB. f. 1870, 537.

vorsichtiger Oxydation des Ketons mit verdünntem, wässerigem Permanganat entstehend, ist ein in Wasser wenig lösliches, in Alkohol, Aether u. s. w. leicht lösliches, gelbes Oel, das nicht in festem Zustande erhalten werden kann. Beim Erhitzen für sich, mit Wasser oder Alkalien zersetzt sich die Säure leicht. *Asymmetrisches, durylglyoxylsaures Natrium*, $NaC_{12}H_{13}O_3 . 5H_2O$, bildet weifse Krystallkrusten; das *Kaliumsalz* (eine weifse Masse) ist gleichfalls in Wasser aufserordentlich leicht löslich. Das *Baryumsalz*, $Ba(C_{12}H_{13}O_3)_2 . 5H_2O$, krystallisirt in kleinen, farblosen, warzenförmigen Aggregaten. Das *Calciumsalz*, $Ca(C_{12}H_{13}O_3)_2 . 3H_2O$, ist körnig krystallinisch. Das *Kupfersalz*, $Cu(C_{12}H_{13}O_3)_2 . 5H_2O$, hellgrüne Kryställchen, löst sich ziemlich in Wasser. Das *Silbersalz* und das *Bleisalz* sind weifse Niederschläge. — Natriumamalgam führt die Isodurylglyoxylsäure in alkoholischer oder wässeriger Lösung in die entsprechende *Isoduryloxyessigsäure* (*Isodurylglycolsäure*), die (*2*, *3*, *4*, *6*) - *Tetramethylmandelsäure*, $(CH_3)_{4[2,3,4,6]}C_6H{-}CH(OH)_{[1]}{-}CO_2H$, über. Die Säure, farblose, glänzende, beinahe würfelförmige Prismen vom Schmelzpunkt 156°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Ihre *Alkalisalze* sind in Wasser leicht löslich, z. B. das *Natriumsalz*, $[NaC_{12}H_{15}O_3]_2 . 3H_2O$; das *Kaliumsalz* ist noch leichter löslich. Das *Calciumsalz*, $Ca(C_{12}H_{15}O_3)_2 . 8H_2O$, zeigt schöne Nadeln, das *Baryumsalz*, $Ba(C_{12}H_{15}O_3)_2 . 3H_2O$, farblose Kryställchen. — Jodwasserstoff reducirt die Isodurylglyoxylsäure und die Isodurylglycolsäure zu (*2*, *3*, *4*, *6*) - *Tetramethylphenylessigsäure*. — *Symmetrisches Durylmethylketon*, $(CH_3)_{4[2,3,5,6]}C_6H{-}CO_{[1]}{-}CH_3$, bildet perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 63° (uncorr.) und vom Siedepunkt 251° (uncorr.). Seine Löslichkeit ist die gewöhnliche; es ist mit überhitztem Wasserdampf destillirbar. Das *Hydrazinderivat*, seidenglänzende Kryställchen, zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 225°. *Hydroxylamin* liefert kein beständiges Condensationsproduct. — Das *symmetrische Durylmethylcarbinol*, $(CH_3)_{4[2,3,5,6]}C_6H{-}CH(OH)_{[1]}{-}CH_3$, weifse Blättchen, schmilzt bei 72° (uncorr.). — Die *symmetrische Durylglyoxylsäure*, (*2*, *3*, *5*, *6*) - *Tetramethylphenyl - α - ketoncarbonsäure*, $(CH_3)_{4[2,3,5,6]}$ $C_6H{-}CO_{[1]}{-}CO_2H$, krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglän-

zenden, weifsen Schüppchen vom Schmelzpunkt 124° (uncorr.). In den gewöhnlichen Lösungsmitteln löst sie sich leicht, in Wasser kaum. Die *Alkalisalze* sind in Wasser aufserordentlich löslich, z. B. das *Kaliumsalz*, $KC_{12}H_{13}O_3 . 5H_2O$. Das *Calciumsalz*, $Ca(C_{12}H_{13}O_3)_2 . 9H_2O$, und das *Baryumsalz*, $Ba(C_{12}H_{13}O_3)_2 . 3H_2O$, sind warzenförmig. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_{13}O_3Ag$, ein weifser Niederschlag, wird am Lichte schnell dunkel. — *(2, 3, 5, 6)-Tetramethylmandelsäure, symmetrische Durylglycolsäure*, $(CH_3)_{4[2,3,5,6]}C_6H{-}CH(OH)_{[1]}{-}CO_2H$, weifse Wärzchen vom Schmelzpunkt 146° (uncorr.), löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. Ihre *Alkalisalze* lösen sich in Wasser sehr leicht; das *Baryumsalz*, $(C_{12}H_{15}O_3)_2Ba . 2H_2O$, zeigt in Wasser leicht lösliche Krusten, das *Calciumsalz*, $(C_{12}H_{15}O_3)_2Ca . 8H_2O$, feine Nädelchen. — Sowohl die *Durylmethylketone*, als auch die aus denselben dargestellten *Durylglyoxylsäuren* werden durch berechnete Mengen Permanganat in der Wärme zu den entsprechenden *Durylcarbonsäuren* [1]) oxydirt. Die *(2, 3, 4, 6)-Tetramethylbenzoësäure* ist ein dickes, hellgelbes, nicht krystallisirendes Oel; die *(2, 3, 5, 6)-Tetramethylbenzoësäure* bildet schöne, silberglänzende, bei 109° (uncorr.) schmelzende Blättchen.

O. Kegel [2]) untersuchte *die isomeren Naphtylphenylketone* [3]) und deren Verhalten gegen Chromsäure. Zur Darstellung liefs Er *Benzoylchlorid* auf *Naphtalin* bei Gegenwart von Zink nach der Methode von Zincke [4]) und nach der Vorschrift von Grucarevic und Merz [5]) auf einander einwirken; das resultirende Oel wurde durch fractionirte Krystallisation zerlegt in *α-Naphtylphenylketon* vom Schmelzpunkt 75,5° und *β-Naphtylphenylketon* vom Schmelzpunkt 82°. Beim Erhitzen der Ketone mit salzsaurem *Hydroxylamin* im Einschmelzrohre während sechs Stunden auf 120° entstanden die Oxime [6]): *α-Naphtylphenylketoxim*, weifse Nädelchen vom

---

[1]) Bis jetzt war nur ein *Nitril* einer *Tetramethylbenzoësäure* bekannt: Hofmann, JB. f. 1884, 729 ff. — [2]) Inaugural-Dissertation, Marburg 1887. — [3]) Die *Pinakone* und *Pinakoline der Naphtylphenylketone* konnte Er nicht erhalten. Vgl. Elbs und Steinicke (*β*-Pinakolin des *α*-Naphtylphenylketons), JB. f. 1886, 1651 f. — [4]) JB. f. 1873, 349. — [5]) Daselbst, S. 486 f. — [6]) Siehe auch Spiegler, JB. f. 1884, 1049.

Schmelzpunkt 140 bis 142°, und *β-Naphtylphenylketoxim*, unbeständige Nadeln vom Schmelzpunkt 174 bis 176°. Beide Oxime lösen sich in Alkohol, das β-Oxim schwieriger als das α-Derivat. *Dimethyl-p-phenylendiamin* wirkt auf die beiden Ketone nicht ein; Nitrirungsversuche[1]) verliefen resultatlos. Die Oxydation des *α-Naphtylphenylketons* mittelst Chromsäure in essigsaurer Lösung ergab ein *α-Benzoyl-α-naphtochinon*, $[=C(C_6H_5CO)_{[\alpha]}$ $-C-CO-CH=CH-CO-C-CH=CH-CH=]$, feine, gelbe, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 152°; es ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in heifsem Alkohol, Benzol und Eisessig. — *Benzylnaphtalin* lieferte bei der Oxydation einen bei 90° schmelzenden *Körper*. — Das Chinon wird in alkoholischer Lösung durch Zinnchlorür beim Erwärmen reducirt zu *α-Benzoyl-α-naphtohydrochinon*, silberglänzende Blättchen, welche in heifsem Benzol sich ziemlich leicht lösen, in kaltem Benzol fast unlöslich sind; sie schwärzen sich bei 187° und schmelzen unter Zersetzung zwischen 190 bis 191°. Die *Acetylverbindung* des α-Benzoyl-α-naphtohydrochinons, mittelst Acetylchlorid aus dem Hydrochinon dargestellt, bildet farblose Täfelchen vom Schmelzpunkt 154 bis 155°, das *Monanilid* rothe Nädelchen vom Schmelzpunkt 199 bis 200° und das *p-Toluidid* dunkelrothe, glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 196 bis 197°. Das Anilid und Toluidid lösen sich, auf Zusatz von etwas Alkohol, in verdünntem Alkali violett auf, welche Farbe beim Kochen hellroth wird. Durch Ansäuern und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen gelben Blättchen aus verdünnter Essigsäure, dann aus Ammoniak erhält man das *α-Benzoyl-α-oxynaphtochinon* als gelbe, verfilzte Nädelchen, welche zwischen 220 bis 222° unter Zersetzung schmelzen. Das *Phenylhydrazid* des α-Benzoyl-α-naphtochinons, rothe, in Alkohol, Eisessig, Benzol, Benzin, Methylalkohol lösliche Flocken, konnte nicht rein dargestellt werden. Ebenso liefs sich die Natur der aus dem α-Benzoyl-α-naphtochinon durch Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure oder mittelst Permanganat entstehenden *Säure* (Schmelz-

[1]) Vgl. Rospendowski, JB. f. 1886, 1651, sowie Elbs und Steinicke, JB. f. 1886, 1651 f.

punkt 121 bis 128°) nicht genau feststellen. — Das *β-Naphtylphenylketon* lieferte beim Oxydiren mit Chromsäure in essigsaurer Lösung, analog dem α-Keton, *β-Benzoyl-α-naphtochinon*, harte, glasglänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 130 bis 132°. Mit Zinnchlorür erhält man ein bei 200° unter Zersetzung schmelzendes *Reductionsproduct* des Chinons. Das *Monanilid* desselben, dunkelrothe, metallglänzende Blättchen, schmilzt zwischen 209 bis 210°. Die Oxydation des β-Benzoyl-α-naphtochinons mit verdünnter Salpetersäure ergab *β-Benzoylphtalsäure*, weifse, silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 164 bis 165°; ihr *Anhydrid* bildet lange, bei 140 bis 151° schmelzende Nadeln. Es folgt daraus für das *β-Benzoyl-α-naphtochinon* die Constitution [=CH -C-CO-CH=CH-CO-C-CH=CH-$C_{[\beta]}$(C_6H_5CO)=].

W. Birukoff[1]) stellte das *Methylerythrooxyanthrachinon*[2]) von Neuem dar und untersuchte es eingehend. Erhitzt man *Phtalsäureanhydrid* (6 Thle.) und *p-Kresol* (4 Thle.) mit concentrirter Schwefelsäure (15 Thln.) eine Stunde auf 130 bis 140°, so entsteht als Hauptproduct *p-Kresolphtaleïnanhydrid*[3]) (Schmelzpunkt 246°), und nur sehr wenig des gewünschten Körpers. Dagegen kann man die Ausbeute an Methylerythrooxyanthrachinon, C_6H_4-CO-C_6H_2(CH_3, OH)-CO, auf 5 Proc. des angewandten p-Kresols steigern, wenn 5 Thle. Phtalsäureanhydrid und 2 Thle. p-Kresol mit 15 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 160° während zehn Minuten erhitzt werden. Die in Wasser gegossene Masse wird mit diesem, dann mit verdünntem Alkali ausgekocht. Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung Methylerythrooxyanthrachinon, welches aus Alkohol in gelbrothen, aus Eisessig in dunkelbraunen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 169 bis 170° krystallisirt. In Alkalien löst es sich mit rother Farbe; Ammoniak und Soda nehmen es in der Kälte nicht, kaum beim Kochen auf; concentrirte Schwefelsäure löst es orangegelb. Das *Baryum-* und *Calciumsalz* sind ziegelrothe Niederschläge.

---

[1]) Ber. 1887, 2068. — [2]) v. Baeyer und Drewsen, JB. f. 1882, 690 ff. — [3]) Daselbst.

Es ist sublimirbar. Durch die Kalischmelze geht es nur sehr schwer in ein färbendes *Oxyanthrachinon* (Methylalizarin?) über. Das Spectrum seiner Schwefelsäurelösung ist beinahe identisch mit dem von *Erythrooxyanthrachinon*[1]). — Das *Acetylmethylerythrooxyanthrachinon*, $C_6H_4-CO-C_6H_2(CH_3, OC_2H_3O)-CO$, bildet, aus Eisessig umkrystallisirt, gelbe, zwischen 179 bis 180° schmelzende Nadeln. — *α-Methylanthracen*, $C_6H_4=[-CH-C_6H_3(CH_3)_{[\alpha]}-CH-]$, in bekannter Weise durch Destillation des Methylerythrooxyanthrachinons über Zinkstaub, und zwar in sehr guter Ausbeute, erhalten, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Blättern vom Schmelzpunkt 199 bis 200°. Seine alkoholische Lösung fluorescirt schwach blau. Mit *Pikrinsäure* verbindet es sich zu rothen Nadeln. — *α-Methylanthrachinon*, $C_6H_4-CO-C_6H_3(CH_3)_{[\alpha]}-CO$, aus dem Kohlenwasserstoff mit Eisessig und Chromsäure dargestellt, ist äufserst leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwieriger löslich in Eisessig, aus welchem es in weifsen, am Licht röthlich werdenden Blättchen krystallisirt; Schmelzpunkt 166 bis 167°.

C. Liebermann und W. Wense[2]) erweiterten *die Kenntnifs der färbenden Oxyanthrachinone.* Gemeinschaftlich mit v. Kostanecki hatte Liebermann[3]) gezeigt, dafs die färbenden Oxyanthrachinone zwei ihrer Hydroxyle in der „Alizarinstellung" enthalten. Diese Theorie schien sich nun des Weiteren prüfen zu lassen an dem Condensationsproduct zwischen *Hemipinsäure* (*Dioxymethylphtalsäure*) und *Hydrochinon*, welches analog dem von v. Baeyer[4]) dargestellten *Chinizarin* erhalten wurde. Da weder letzteres, noch die Aether der Oxyanthrachinone[5]) Beizen anfärben, so durfte dies auch mit dem bei obiger Condensation entstehenden Dioxymethylchinizarin nicht der Fall sein; dagegen mufste das durch Abspaltung der Methylgruppen daraus gewonnene

[1]) JB. f. 1874, 542 f. — [2]) Ber. 1887, 862. — [3]) JB. f. 1885, 580 f. — [4]) JB. f. 1873, 455. — [5]) Nicht allein *Alizarindiäthyläther*, sondern auch *Alizarinmonoäthyläther*, obwohl dieser in Alkalien mit rother Farbe löslich ist, färben, entsprechend der Regel, Beizen nicht.

Chinalizarin ein Farbstoff sein, sofern die angegebene Färbetheorie richtig war. — *Dioxymethylchinizarin* (*Dimethyläther des Chinalizarins*) wird dargestellt durch zweistündiges Erhitzen von 10 g Hemipinsäure mit 6 g Hydrochinon und 25 g concentrirter Schwefelsäure auf 130°. Die beim Eingiefsen ausfallende Substanz wird mit heifsem Wasser gewaschen, einmal aus Eisessig, mehrere Male aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt; Ausbeute 5 Proc. der Theorie. Der Dimethyläther, $C_6H_2(OCH_3)_2-CO-C_6H_2(OH)_2-CO$, bildet mikroskopische, längliche, braunrothe Blättchen vom Schmelzpunkt 225 bis 230°. Siedender Eisessig löst ihn leichter, als heifser Alkohol oder heifses Benzol. Alkalien lösen ihn blauviolett; mit Baryt- und Kalkwasser, sowie mit Bleiessig giebt die alkoholische Lösung blaue Niederschläge. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit schön königsblauer Farbe (Unterschied von Chinizarin, welches eine rothe Lösung mit orangefarbiger Fluorescenz giebt). Das Spectrum dieser Lösung ist, in Folge der Oxymethylgruppen, abweichend von dem der Chinizarinlösung. Beizen werden von dem Körper nur spurenweise angefärbt — entsprechend der Regel — und zwar mit den Farben des Chinalizarins, welches bei der Darstellung des Dimethyläthers gebildet wurde und aus demselben nicht vollständig sich entfernen liefs. Eine *Acetylverbindung* des Dimethyläthers erhält man mittelst Natriumacetat und Acetanhydrid in Form kleiner Nädelchen vom Schmelzpunkt 210 bis 211°. Sie ist kaum löslich in kaltem Alkohol, Aceton oder Ligroïn, leichter in Benzol, heifsem Alkohol oder Aceton und zerfliefst mit wenig Chloroform. — Zur Abspaltung der Methylgruppen wurde die mit Chlorwasserstoff bei 15° gesättigte, concentrirte Lösung des Dimethyläthers in Eisessig drei bis vier Stunden lang im Einschlufsrohre auf 200° erhitzt. Das freie *Chinalizarin*, $C_6H_2(OH)_{2[1,2]}-CO_{[6]}-C_6H_2(OH)_{2[1,4]}-CO_{[5]}$, scheidet sich dabei in langen, tief rothen Nadeln ab, welche in allen Lösungsmitteln viel weniger löslich sind, als der Dimethyläther. Am leichtesten löst es sich in siedendem Eisessig, weniger leicht in heifsem Benzol oder Alkohol. Die Lösungen in Alkali und Schwefelsäure sind fast gleich denen des Dimethyläthers,

die schwefelsaure Lösung auch in spectroskopischer Hinsicht. Sein *Baryum*- und *Calciumsalz* sind in Wasser unlöslich. Es sublimirt in dunkelrothen Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Bei 275° ist es noch nicht geschmolzen. Mit Zinkstaub destillirt, giebt es reichlich *Anthracen*. Entsprechend der Färberegel färbt [1]) es Beizen sehr schön und kräftig an, doch mufs Alkohol als Lösungsmittel hinzugefügt werden, weil es in Wasser schwer löslich ist. Die erzielten Färbungen sind sehr ähnlich den bei Anwendung der gleichen Beizen mit Cochenille erhaltenen. *Tetraacetylchinalizarin*, $C_{14}H_4(OC_2H_3O)_4O_2$, krystallisirt in Nädelchen, die bei ungefähr 201° schmelzen. — Dieselbe Reihenfolge der Erscheinungen wurde auch bei der Condensation der *Hemipinsäure* mit *p-Kresol* beobachtet, deren Producte indefs einer genaueren Untersuchung noch bedürfen.

Eine ausführliche Mittheilung von C. Liebermann und St. v. Kostanecki [2]) *über die Färbeeigenschaften und die Synthesen der Oxyanthrachinone*, deren theoretische Darlegung und experimentelles Material [3]) bereits veröffentlicht wurde, möge im Original nachgelesen werden.

K. Elbs und H. Eurich [4]) untersuchten das *(2, 3)-Dimethylanthrachinon*, welches beim Erwärmen der *o-Xylol-o-benzoësäure* [5]) mit concentrirter Schwefelsäure in guter Ausbeute entsteht. Seine *Constitution* ist $C_6H_4{-}CO{-}C_6H_2(CH_3)_{2[2,3]}{-}CO$ (mit Bindung von C_6H_4 zum letzten CO) und leicht aus derjenigen der Säure abzuleiten. Aus siedendem Xylol umkrystallisirt, liegt sein Schmelzpunkt bei 183°. — Durch Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,1 im Einschlufsrohre auf 210

[1]) Man mufs bei Beurtheilung dieser und ähnlicher Farbstoffe vorsichtig sein, da die in den Handel gebrachten Reagirröhren oft so basisch sind, dafs beim Kochen der Farbstofflösungen leicht deren Alkali- oder Erdalkalisalze gebildet werden. — [2]) Ann. Chem. 240, 245. — [3]) JB. f. 1885, 580 f.; Kostanecki und Niementowski, JB. f. 1885, 1482 f., 1652 f.; Liebermann und Kostanecki, JB. f. 1886, 1661, 1964; Noah, JB. f. 1886, 1662 f.; Cahn, JB. f. 1886, 1662; Liebermann und Kostanecki, JB. f. 1886, 306; Cahn, JB. f. 1886, 1287 ff.; Noah, JB. f. 1886, 1661 f.; Liebermann und Wense, dieser JB. S. 1445; Wende, dieser JB. S. 1342; Birukoff, dieser JB. S. 1341 und 1444. — [4]) Ber. 1887, 1361. — [5]) F. Meyer, JB. f. 1882, 980.

bis 220° während fünf Stunden oxydirt es sich quantitativ zu *Anthrachinon-(2, 3)-dicarbonsäure*, $C_6H_4-CO-C_6H_2(COOH)_{2[2,3]}-CO$, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 340°. Die Säure löst sich kaum in Wasser, schwer in den anderen Lösungsmitteln. Die Lösung in wässerigem Ammoniak ist roth und kann nicht ohne Zersetzung eingedampft werden. Die *Salze* sind, wenn die Base farblos, röthlich gefärbt und, mit Ausnahme der Alkalisalze, in Wasser schwer oder unlöslich. Der Metallgehalt des Blei-, Calcium- und Silbersalzes wurde bestimmt. — Wird die Säure erhitzt, so geht sie unter Wasserabspaltung in ihr Anhydrid, das *Anthrachinon-(2, 3)-dicarbonsäureanhydrid*, feine, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 290°, über. Dasselbe sublimirt; es löst sich kaum in Ammoniak, leicht in Natronlauge. — Die Anthrachinon-(2, 3)-dicarbonsäure wird, in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub erwärmt, glatt zu *Anthracen-(2, 3)-dicarbonsäure*, $C_6H_4=[-CH-C_6H_2(COOH)_{2[2,3]}-CH-]$, reducirt. Dieselbe besitzt geringe Krystallisationsfähigkeit und bildet ein grüngelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 345°. — Nach dem v. Perger'schen[1]) Verfahren kann das (2, 3)-Dimethylanthrachinon leicht zu dem *(2, 3)-Dimethylanthracen*, $C_6H_4=[-CH-C_6H_2(CH_3)_{2[2,3]}-CH-]$, reducirt werden. Aus Alkohol oder durch Sublimation erhält man dieses in fast weifsen, blaugrün fluorescirenden Blättchen vom Schmelzpunkt 246°. Die *Pikrinsäureverbindung* läfst sich mittelst einer Benzollösung von Pikrinsäure, nicht aber mit alkoholischer Pikrinsäure darstellen; sie bildet granatrothe Nadeln, die durch Alkohol zersetzt werden.

Weiterhin untersuchten K. Elbs und M. Günther[2]) das *(1, 3)-Dimethylanthrachinon*. Durch Condensation der *m-Xylol-o-benzoësäure*[3]) wird das (1, 3)-Dimethylanthrachinon der Formel $C_6H_4-CO-C_6H_2(CH_3)_{2[1,3]}-CO$ in einer Ausbeute von 60 bis 70 Proc. der theoretischen erhalten. — Bei der Oxydation mit

[1]) JB. f. 1881, 573. — [2]) Ber. 1887, 1364. — [3]) Vgl. K. Elbs, JB. f. 1886, 1681 und L. Gresly, JB. f. 1886, 1527 f.

verdünnter Salpetersäure liefert es quantitativ *Anthrachinon-(1, 3)-dicarbonsäure*, $C_6H_4-CO-C_6H_2(COOH)_{2[1,3]}-CO$, gelbe Nadeln, welche in Wasser gar nicht, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind und bei 330° noch nicht schmelzen. Ammoniak löst die Säure mit rother Farbe; beim Eindampfen ist die Lösung theilweise zersetzlich. Das in Wasser leicht lösliche *Ammoniumsalz* krystallisirt in blafsrothen Warzen. Das *neutrale Silbersalz*, ein röthlicher Niederschlag, giebt beim Erhitzen ein Sublimat von Anthrachinon. — Die Lösung der Anthrachinon-(1, 3)-dicarbonsäure in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit wird auf Zusatz von Zinkstaub intensiv *blutroth*; diese Farbe ändert sich beim Erwärmen in Gelb mit blauer Fluorescenz. Aus der Flüssigkeit fällt Salzsäure *Anthracen-(1, 3)-dicarbonsäure*, $C_6H_4=[-CH-C_6H_2(COOH)_{2[1,3]}-CH-]$, goldgelbe Flocken, die sich in Wasser kaum lösen. Sie löst sich ziemlich leicht in den sonstigen Lösungsmitteln und schmilzt bei 330° noch nicht. — Als versucht wurde, das *(1, 3)-Dimethylanthracen*[1]) nach der v. Perger-schen Methode aus dem Chinon darzustellen, resultirte jedoch als Hauptproduct ein *Kohlenwasserstoff*, $C_{16}H_{12}$, welcher bei 85° schmilzt, in heifsem Alkohol sehr leicht, in kaltem schwer sich auflöst und aus dieser Lösung in farblosen, concentrisch gruppirten Blättchen sich abscheidet. Die *Pikrinsäureverbindung* dieses Kohlenwasserstoffs, $C_{16}H_{12}.C_6H_2(NO_2)_3-OH$, bildet tief braunrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 135°. Der Kohlenwasserstoff wird durch Chromsäure zu *(1, 3)-Dimethylanthrachinon* oxydirt. Elbs und Günther schreiben demselben die *Constitution* $C_6H_4=[-C-CH_2-C_6H_2(CH_3)-CH-]$ zu.

F. R. Japp und C. J. Burton[2]) berichteten über *Anhydracetonbenzil*[3]). Zur Feststellung der Constitution dieses Körpers unternahmen Sie folgende Versuche. — Einwirkung von *Phenylhydrazin*. In methylalkoholischer Lösung erwärmt, reagirt Anhydracetonbenzil mit 1 Mol. Phenylhydrazin unter Bildung gelber,

[1]) Siehe L. Gresly, l. c. — [2]) Chem. Soc. J. 51, 420. — [3]) Japp und Miller, JB. f. 1885, 1649 f. (Dehydracetonbenzil).

bei 197° nicht ohne Zersetzung schmelzender Nädelchen des *Hydrazides*, $C_{17}H_{14}O(N_2H-C_6H_5)$; mit 2 Mol. Phenylhydrazin condensirt es sich nicht. — Verhalten gegen rauchende *Jodwasserstoffsäure* beim Kochen. Es entsteht damit die *Verbindung* $C_{17}H_{14}O$, welche aus viel heifsem Wasser in farblosen, aus Alkohol in langen, dünnen, gelben Prismen vom Schmelzpunkt 110° krystallisirt. Im Einschlufsrohr in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin auf 100° erhitzt, giebt der Körper das *Hydrazid*, $C_{17}H_{14}(N_2H-C_6H_5)$, rosettenförmig angeordnete, kurze, gelbe Nadeln, die in kochendem Alkohol ziemlich löslich sind und zwischen 170 bis 180° sich zersetzen. — Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor. Das Erhitzen im Einschlufsrohr mit beiden Reagentien während sechs Stunden auf 130° führte zu dem *Kohlenwasserstoff*, $C_{17}H_{18}$, welcher beim Destilliren im Vacuum als schwach gelbes Oel erhalten wurde. Dasselbe konnte zur Krystallisation gebracht werden, wobei lange, farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 47° resultirten. Der Körper siedet bei 305° unter theilweiser Zersetzung. Er läfst sich, nach Ansicht von Japp und Burton, entweder als ein *Phenylbenzyltetramethylen* (1, 1), $[-C_6H_5, -CH_2(C_6H_5)]=C-CH_2-CH_2-CH_2$, oder als ein *Diphenylpentamethylen* (1, 2), $C_6H_5-CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH-C_6H_5$, constituirt auffassen. Die dritte Möglichkeit, dafs derselbe die Constitution eines Diphenylamylens besitzt, ist sehr unwahrscheinlich, da er nicht weiter Wasserstoff aufnimmt und sich gegen Brom wie eine gesättigte Verbindung verhält. — Verhalten gegen Zinn und Salzsäure. Diese Reduction liefert einen Körper $C_{34}H_{34}O_2$, wahrscheinlich ein *Pinakon*; aus Alkohol scheidet er sich in rhomboïdischen Blättchen vom Schmelzpunkt 187 bis 188° ab. In Benzol ist er leichter löslich als in Alkohol und krystallisirt aus dieser Lösung in Rosetten kurzer Nädelchen. — Verhalten gegen heifse, verdünnte Schwefelsäure. Das Anhydracetonbenzil zerfliefst allmählich zu einem Oel, welches auf der Flüssigkeit schwimmt und beim Abkühlen erstarrt. Aus Benzol krystallisirt die *Substanz* mit und ohne Krystallbenzol. In heifsem Alkohol ist sie ziemlich löslich und scheidet sich

daraus in farblosen, kurzen Prismen, ohne Krystallalkohol, ab; sie zersetzt sich unter Gasentwickelung zwischen 195 bis 200°. Die Substanz entsteht aus einem Molekül Anhydracetonbenzil durch Wasseraustritt; Japp und Burton schreiben ihr aber die Doppelformel $C_{34}H_{24}O_2$ zu, da sie sich in der Hitze spaltet nach der Gleichung $C_{34}H_{24}O_2 = C_{33}H_{24}O + CO$. Der *Körper* $C_{33}H_{24}O$ wird erhalten, indem die Verbindung $C_{34}H_{24}O_2$ in einem Kolben, der mit einer Luftpumpe in Verbindung steht, im Paraffinbade auf 200 bis 205° bis zur Beendigung der Gasentwickelung erhitzt wird. Ein quantitativer Versuch bewies, dafs dabei Kohlenoxyd in der obiger Gleichung entsprechenden Menge entsteht. Die erkaltete Masse ergab, aus Benzol krystallisirt, rectanguläre Blättchen, die *Krystallbenzol* enthielten: $C_{33}H_{24}O.C_6H_6$. Die reine Verbindung schmilzt bei 162 bis 163°. In Alkohol ist sie beim Erwärmen ziemlich löslich; die aus dieser Lösung ausfallenden Kryställchen sind glänzend, gut ausgebildet und anscheinend monosymmetrisch, ohne Krystallalkohol. Mit Phenylhydrazin giebt sie das *Hydrazid*, $C_{36}H_{24}(N_2H–C_6H_5)$, in Alkohol schwer lösliche, schwach gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 250°, während der Körper $C_{34}H_{24}O_2$ *nicht* mit Phenylhydrazin reagirt. — Einwirkung von Chlorwasserstoff. *Anhydracetonbenzil* löst sich in starker, alkoholischer Chlorwasserstoffsäure leichter als in reinem Alkohol. Aus einer solchen Lösung, welche 24 Stunden gestanden hatte, fällt Wasser eine *Substanz*, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 128° und der Zusammensetzung $C_{17}H_{13}ClO$ bildet. Daraus würde hervorgehen, dafs das Anhydracetonbenzil eine Hydroxylgruppe enthält; dies ist aber nicht der Fall, da Acetanhydrid auf dasselbe nicht einwirkt. Ammoniak verwandelt den Körper $C_{17}H_{13}ClO$ in die *Verbindung* $C_{34}H_{24}O_2$ (siehe oben). — Oxydation mit Salpetersäure. Verdünnte Salpetersäure (Säure vom spec. Gewicht 1,42 gemischt mit dem gleichen Volum Wasser) oxydirt durch 10 Minuten langes Kochen das Anhydracetonbenzil zu Benzoësäure (Hauptproduct), *p-Mononitrobenzoësäure*, Oxalsäure, *Benzil* und einer kleinen Menge eines stickstoffhaltigen, neutralen *Körpers*, Nadeln vom Schmelzpunkt 264°. — Was nun

die *Constitution* des Anhydracetonbenzils betrifft, so schwanken Japp und Burton noch zwischen den beiden Formeln $[-C_6H_5, -CO(C_6H_5)]=C-CH_2-CO-CH_2$ und $[-O-C(C_6H_5)-CH_2-CO-CH_2-]$ $\equiv C-C_6H_5$. — Hieran anschliefsend, studirten Japp und Burton auch die Reactionen des *Anhydracetophenonbenzils* [1]). Der Körper scheint mit 1 und 2 Mol. *Phenylhydrazin* zu reagiren. Einige Minuten mit rauchender Jodwasserstoffsäure gekocht, giebt er, analog dem Anhydracetonbenzil, die *Verbindung* $C_{22}H_{16}O$, lange Prismen vom Schmelzpunkt 92 bis 93°. Die Reduction mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor führte zu keiner faſsbaren Verbindung; ebenso konnte nicht, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Wasser abgespalten werden. Mit alkoholischer Chlorwasserstoffsäure entstand der *Körper* $C_{22}H_{15}ClO$, farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 115°.

Dieselben [2]) stellten nach Art der Bildungsweise des Anhydracetonbenzils noch einige *Condensationsproducte des Benzils mit Ketonen* dar. Die Reaction verläuft, bei Anwendung von Kalilauge vom spec. Gewicht 1,27, so, dafs 1 Mol. Benzil mit 1 Mol. Keton unter Austritt von 1 Mol. Wasser sich verbinden. Die Zwischenproducte wurden nicht isolirt. — *Methylanhydracetonbenzil*, $C_{18}H_{16}O_2$. Nach einer Woche war ein Gemisch von 70 g fein gepulvertem *Benzil*, 25 g *Methyläthylketon* und 10 ccm der Aetzkalilösung, welche bei 20 bis 25° in verschlossenen Gefäfsen auf einander wirkten, zu einer graugelben Masse erstarrt, die mit kochendem Wasser gewaschen, mit Aether behandelt und schliefslich aus heifsem Alkohol umkrystallisirt wurde; Sie erhielten farblose, dünne Prismen vom Schmelzpunkt 179°. — *Dimethylanhydracetonbenzil*, $C_{19}H_{18}O_2$, entsteht aus *Benzil* (60 g), *Diäthylketon* (25 g) und Aetzkalilösung (10 ccm); mittelst Alkohol werden farblose, dicke, rhomboïdische Blättchen erhalten vom Schmelzpunkt 150°. — *Aethylanhydracetonbenzil*, $C_{19}H_{18}O_2$, erhält man aus *Benzil* (50 g), *Methylpropylketon* (25 g) und Aetzkalilösung (10 ccm) in bei 156° schmelzenden, farblosen Nädelchen. — *Amylanhydracetonbenzil*, $C_{22}H_{24}O_2$, läfst sich aus *Benzil* (60 g),

[1]) JB. f. 1885, 1651. — [2]) Chem. Soc. J. 51, 431.

Methylhexylketon (40 g) und Aetzkalilösung (10 ccm) gewinnen. Aus heifsem Alkohol krystallisirt es in farblosen, seidenartigen, bei 150,5° schmelzenden Nadeln.

O. Baither[1]) untersuchte das *Tetramethyldiamidothiobenzophenon*, welches Er in zwei Handelssorten erhalten hatte. Die erste Sorte bildete schön rubinrothe Krystallblätter mit lebhaft blauem Glanze, die zweite war ein glitzerndes, cantharidengrün schimmerndes Krystallpulver. Der Körper ist in beiden Modificationen völlig rein; er schmilzt bei 202°. In Chloroform löst er sich mit dunkelrother Farbe; 100 Thle. desselben nehmen bei 18° 4,58 Thle. auf. In Aether ist er wenig (0,27 : 100), noch weniger in Alkohol (0,072 : 100 bei 18°); in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig dagegen leicht mit grüner Farbe löslich. Die Schwefelkohlenstofflösung ist im reflectirten Lichte grasgrün, im durchfallenden dunkelroth; gesättigt enthalten 100 Thle. 1,15 Keton (bei 17°). Concentrirte Salzsäure löst das Thioketon mit dunkler Farbe, welche beim Verdünnen mit sehr viel Wasser in Tiefgrün übergeht; Ligroïn und Wasser lösen es nicht. Wird eine alkoholische Lösung desselben mit Thierkohle und Zinkstaub gekocht, so tritt weder Entfärbung noch ein Verlust an Intensität der Färbung ein; die Färbekraft kommt also dem Keton selbst und nicht fremden Beimengungen zu[2]). Trotzdem das Thioketon in kleinen Proben sich verflüchtigen läfst, konnten Dampfdichtebestimmungen desselben nicht ausgeführt werden. Wurde in die Chloroformlösung des Körpers Salzsäuregas unter Kühlung eingeleitet, so schieden sich blaue Krystalle ab, welche wohl das *salzsaure Salz* vorstellten, sich aber beim Absaugen in eine braune, harzige Masse verwandelten. Zur näheren Untersuchung wurde daher eine Probe des Thioketons mit verdünnter Salzsäure gekocht; es entwich Schwefelwasserstoff und aus der hellgelb gewordenen Flüssigkeit schied, nach dem Filtriren, Natronlauge einen hellgelben Körper ab, der bei 178° schmolz

---

[1]) Ber. 1887, 1731. — [2]) Victor Meyer schliefst daraus, dafs das Keton nicht die einfache Formel $(CH_3)_2N\text{-}C_6H_4\text{-}CS\text{-}C_6H_4\text{-}N(CH_3)_2$ besitzt, sondern dafs eine „*Desmotropie*" vorliegt. Wegen der daran geknüpften theoretischen Betrachtung möge das Original nachgesehen werden.

und sich als das von Michler und Dupertuis[1]) dargestellte *Tetramethyldiamidobenzophenon* erwies. Versetzt man die Chloroformlösung des Thioketons mit einer alkoholischen Lösung salzsäurehaltigen Platinchlorids, so entsteht ein schwarzer Niederschlag einer *Platinverbindung*, welche *keinen* Schwefel mehr enthält und sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löst. Die Analysenzahlen entsprachen einem Körper mit 1 Atom Platin, 4 Atomen Stickstoff und 7 Atomen Chlor. Das Thioketon liefert, genau wie nach Versuchen von C. Breithaupt auch das Michler'sche Keton, beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure *Trinitrodimethylanilin*[2]). — Kocht man das Thioketon (10 Thle.) mit in Alkohol gelöstem salzsaurem *Hydroxylamin* (4 Thln.) und in Wasser gelöstem Aetzkali (3 Thln.), so entweicht reichlich Schwefelwasserstoff und die rothe Farbe der Mischung verschwindet schliefslich. Das resultirende, aus Alkohol in weifsen Nadeln sich abscheidende *Oxim* ist vollkommen identisch mit dem von Münchmeyer[3]) aus *Tetramethyldiamidobenzophenon* und salzsaurem Hydroxylamin gewonnenen Körper. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure läfst es sich leicht in das entsprechende Keton überführen. — Wird das Thioketon mit überschüssigem Jodmethyl erwärmt, die entstandene tiefgrüne Lösung nach einiger Zeit zur Trockne gebracht, so erhält man das *Jodmethylat des Thioketons*, welches cantharidengrün glänzende Blättchen bildet; zerrieben zeigen sie Kupferglanz; bei 108° beginnen sie sich zu zersetzen. In Wasser löst sich das Jodmethylat mit blaugrüner Farbe, die im auffallenden Lichte roth erscheint, in Alkohol mit grüner Farbe; in Aether ist es wenig löslich. Beim Behandeln mit Natronlauge scheint die freie *Base* gebildet zu werden. Es verhält sich wie ein Anilinfarbstoff und färbt Seide grün; deshalb glaubt ihm Baither die *Constitution* $(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}C({-}S){-}C_6H_4{-}N{\equiv}[{=}(CH_3)_2, J, CH_3]$ zuschreiben zu dürfen. — Bei Einwirkung von *Brom* auf das Thioketon, sowohl in festem als auch gelöstem Zustande, entsteht ein brauner resp.

---

1) JB. f. 1876, 495. — 2) JB. f. 1883, 706. — 3) JB. f. 1886, 860 dieser JB. S. 1383 f.

blauschwarzer *Körper*. Derselbe enthält keinen Schwefel, aber 60,13 Proc. Brom. In längerer Berührung mit Wasser löst er sich mit dunkelvioletter Farbe, concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit prachtvoll rother, fuchsinähnlicher Farbe; bei 93° zersetzt er sich. — Die Schmelze mit *Phenol* und *Resorcin* liefert unter Schwefelwasserstoffentwickelung dunkelbraune, harzige *Körper*, die sich in Alkalien mit rosa Farbe und grüner Fluorescenz lösen. — Mit der dreifsigfachen Gewichtsmenge Zinkstaub destillirt, gab das Thioketon ein Oel, welches durch Wasserdampf in *Dimethylanilin* und *Tetramethyldiamidodiphenylmethan*[1]) (Schmelzp. 91°) zerlegt werden konnte. — Das Thioketon zeigt eine *Farbenreaction* von glänzender Schönheit[2]); wird nämlich *Thiophosgen*[3]) zu einer concentrirten Schwefelkohlenstofflösung des Thioketons zugegeben, so entsteht ein *Farbstoff*, der sich in metallisch goldgrünen Krusten abscheidet, so dafs das Gefäfs vergoldet und grünlich schimmernd erscheint. Der Farbstoff ist jedoch leicht zersetzbar; in Wasser löst er sich mit tiefblauer Farbe, welche rasch abnimmt und verschwindet. Der Körper konnte im Vacuum über Schwefelsäure als schwarzes Pulver erhalten werden, doch in wenigen Stunden ist dieses in eine mifsfarbige Masse verwandelt. Er dürfte vielleicht die Formel $Cl-\overline{N(CH_3)_2-C_6H_4-C(-S}) =[-CSCl_2-C_6H_4N(CH_3)_2]$ besitzen. Stellt man den Farbstoff in einer Chloroformlösung dar und läfst das Filtrat einige Tage bis zum Verschwinden der tiefblauen Farbe stehen, dann scheiden sich langsam weifse Krystallkrusten aus, welcher *Körper* der Formel $(CH_3)_2N-C_6H_4-CCl_2-C_6H_4-N(CH_3)_2 . CHCl_3$ entspricht. Durch Destillation mit Wasser wird aus demselben *Chloroform* abgespalten; aufserdem werden Salzsäure und *Tetramethyldiamidobenzophenon* gebildet.

Derselbe[4]) hat obige Untersuchung fortgeführt. Inzwischen war W. Fehrmann[5]), von den *Auraminen* ausgehend, gleichfalls

---

[1]) JB. f. 1878, 453; f. 1881, 450. — [2]) Dieselbe wurde V. Meyer durch Kern mitgetheilt. — [3]) Diese Substanz, gleichfalls durch Vermittelung von Kern erhalten, wird im Laboratorium von V. Meyer weiter untersucht. — [4]) Ber. 1887, 3289. — [5]) Dieser JB., Auramine, S. 981.

zu dem *Tetramethyldiamidothiobenzophenon* gelangt, hatte aber angegeben, dafs der Körper bei 164 bis 166° schmelze und leicht ein *Platindoppelsalz* liefere. Der von Baither gefundene Schmelzpunkt 202° wurde durch Graebe[1]), welcher den Körper in gleicher Weise wie Fehrmann erhalten hatte, bestätigt; Baither bestimmte den Schmelzpunkt nach der für tief gefärbte Substanzen vorzüglichen Methode von Piccard[2]). Es gelang Ihm nicht, ein Platindoppelsalz von constantem Platingehalt darzustellen, trotzdem Er nach der Vorschrift Fehrmann's arbeitete. — Das oben (vorige Seite) erwähnte *Ketondichlorid*, $(CH_3)_2N-C_6H_4-CCl_2-C_6H_4-N(CH_3)_2$, wird auch durch Einwirkung von *Benzylchlorid* auf das *Tetramethyldiamidothiobenzophenon* erhalten. Erhitzt man dasselbe in Schwefelkohlenstofflösung mit Benzylchlorid, so entsteht zunächst ein goldglänzender, tiefgrüner Körper, der sich in Wasser mit tiefblauer Farbe löst; erhitzt man weiter, so nimmt derselbe eine schmutziggrüne Farbe an; es entsteht das Ketondichlorid, aber in ziemlich unreinem Zustande. Fast rein bildet sich das Ketondichlorid, wenn das fein gepulverte Thioketon mit überschüssigem Benzylchlorid fünf bis sechs Tage lang erwärmt wird. Mit Schwefelkohlenstoff und absolutem Aether gewaschen sowie über Schwefelsäure getrocknet, stellt das Ketondichlorid, welches also nicht ganz rein ist, ein graugrünes Pulver vor, das beim Erhitzen sich zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Aufbrausen; concentrirte Salz- und Salpetersäure bewirken keine Gasentwickelung. Benzol und Chloroform lösen es nur spurenweise hellgrün auf; in Eisessig löst es sich gelbbraun, in Alkohol roth. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und wird dadurch tiefgrün. Durch Wasser wird es zersetzt in Salzsäure und in *Tetramethyldiamidobenzophenon* (Michler's Keton[3]). Vermuthlich ist es identisch mit dem in der Technik benutzten und aus dem Michler'schen Keton mittelst Chlorphosphor erhaltenen Körper. — Das *Additionsproduct*, $(CH_3)_2N-C_6H_4-CS-C_6H_4-N(CH_3)_2 . C_6H_5-COCl$, wird erhalten durch Kochen einer Schwefelkohlenstofflösung des Thio-

---

[1]) Dieser JB., S. 977 f. — [2]) JB. f. 1875, 20. — [3]) JB. f. 1876, 495.

ketons mit *Benzoylchlorid*. Der Körper ist nicht ganz rein und in Wasser unlöslich; beim Kochen damit wird Thioketon zurückgebildet. Alkohol löst denselben mit rother Farbe; wahrscheinlich bewirkt auch er eine Spaltung. Ebenso verhält sich der Körper gegen Chloroform. Eisessig und Benzol lösen ihn gelbgrün. Beim Erhitzen tritt gegen 175° die Bildung gelber Oeltröpfchen und vor 200° völliges Erweichen des Körpers ein. — Mit *Acetylchlorid* entsteht analog das *Additionsproduct* $(CH_3)_2N-C_6H_4-CS-C_6H_4-N(CH_3)_2 . CH_3-COCl$. Auch dieses kann nicht weiter gereinigt werden. Bei 160° zersetzt sich dasselbe, gegen 185° bilden sich Tröpfchen und bei 200° schmilzt es. Alkohol, Eisessig und Chloroform lösen roth, Benzol gelbgrün. — Das Thioketon wurde mit *Essigsäureanhydrid* und entwässertem Natriumacetat zwei Tage lang über freier Flamme erhitzt. Es entstand ein *Körper*[1], $C_{34}H_{40}N_4S$, in Form eines grünschwarzen Pulvers. Derselbe beginnt bei 120° sich zu zersetzen und schmilzt bei 155°. Aether löst ihn grüngelb, Alkohol weingelb, Chloroform braun, Schwefelkohlenstoff und Benzol gelb. Eine Reinigung des Körpers war nicht möglich. — *Anilin* wirkt auf das Thioketon bei 150° so ein, dafs neben unveränderter Substanz reichlich das Michler'sche *Keton* (l. c.) gebildet wird. — *Salzsaures Anilin* führt das Thioketon in *Phenylauramin* über, wenn beide Substanzen zwei Stunden lang im Oelbade auf 150° erhitzt werden. Das erhaltene Phenylauramin schmolz bei 170 bis 171°, während Fehrmann[2]) schon bei 80° Zersetzung beobachtete. — Auch *Phenylhydrazin* bewirkte lediglich eine Umwandlung des Thioketons in das Michler'sche *Keton*. — Van Romburgh[3]) hatte, entgegen der Angabe Breithaupt's, dafs bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Michler'sche *Keton* Trinitrodimethylanilin gebildet werde, die Entstehung von *Tetranitrodimethyldinitroamidobenzophenon*, $CH_3-N(NO_2)-C_6H_2(NO_2)_2-CO-C_6H_2(NO_2)_2-N(NO_2)CH_3$, bei dieser Reaction festgestellt. Als das Reactionsproduct der Einwirkung von Salpetersäure auf das

---

[1]) Die für denselben aufgestellten *Constitutions*formeln sind im Original nachzusehen. — [2]) Dieser JB., Auramine, S. 980. — [3]) Dieser JB. S. 861.

Thioketon nochmals untersucht wurde, fand sich auch hier die Bildung des van Romburgh'schen Nitramins bestätigt, wodurch die frühere Angabe (Seite 1454) berichtigt wird. Um das Nitramin als Keton zu charakterisiren, wurde versucht, dessen Oxim darzustellen, indem dasselbe mit berechneten Mengen salzsauren Hydroxylamins bei Gegenwart absoluten Alkohols und einiger Tropfen Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren vier bis fünf Stunden lang auf 150 bis 160° erhitzt wurde. Auffallender Weise entstand aber nicht das Oxim, sondern *Tetranitrodimethyldiamidobenzophenon*, welches van Romburgh (S. 861) aus dem Nitramin durch Kochen mit Phenol erhalten hat. Der Körper ist in geringer Menge in Alkohol, Benzol, Aceton, Eisessig u. s. w. löslich und schmilzt, nach dem Trocknen zwischen 40 bis 50°, bei 196°, während sein Schmelzpunkt, wenn noch feucht, unter 100° liegt. Wird dieser Körper kurze Zeit mit Phenol erwärmt und dann wieder mit Natronlauge isolirt, so schmilzt er, nach vorheriger Zersetzung, gegen 225°, eine Beobachtung, welche mit der van Romburgh's übereinstimmt.

b) Lactone.

H. Kiliani[1]) untersuchte das *Doppellacton der Metazuckersäure*, $C_6H_6O_6 . 2H_2O$ [2]). Dieses, ein *Oxydationsproduct des Arabinosecarbonsäurelactons*, löst sich leicht in Ammoniak; bald aber beginnt, unter Wärmeentwickelung und Gelbfärbung der Lösung, die Ausscheidung eines weifsen Krystallpulvers, des *Diamids der Metazuckersäure*, $C_6H_{12}O_6N_2$. Das letztere reagirt neutral, färbt sich beim Erhitzen bei 170° gelb, darauf braun und schmilzt zwischen 189 bis 190°, indem es sich vollständig zersetzt. Kocht man 1 Mol. des Diamids mit 2 Mol. Kalihydrat, so erhält man, nach dem Verdampfen auf dem Wasserbade, einen farblosen, neutral reagirenden, durch Umrühren krystallinisch erstarrenden Syrup des neutralen *Kaliumsalzes der Metazuckersäure.* Da die wässerige Lösung des Syrups Fehling's Mischung nicht reducirt, ist die Abwesenheit einer Aldehydgruppe im Aus-

[1]) Ber. 1887, 2710. — [2]) Siehe H. Kiliani, diesen JB.: Kohlenhydrate.

gangsmaterial mit Sicherheit constatirt. — Nach Haushofer bildet das *Diamid* mikroskopische, aber sehr scharf ausgebildete Krystalle [1]) des *monoklinen* Systems, und zwar Combinationen des Prisma's mit vorwaltender Basis. Der ebene, spitze Winkel der Basis α wurde zu 72° gemessen. Im convergenten, polarisirten Licht erscheint das Interferenzbild einer optischen Axe auf der Basis, symmetrisch orientirt aber etwas excentrisch (im stumpfen Winkel β). — Die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit *Baryum-* und *Calcium*chlorid weifse, flockige, in überschüssigem Kaliumsalz leicht lösliche Niederschläge. — Das feste *Doppellacton* (1 Thl.) löst sich in einer kalten Mischung von salzsaurem *Phenylhydrazin* (1 Thl.) und essigsaurem Natrium ($1^1/_2$ Thln.) mit 10 Thln. Wasser; nach wenigen Minuten scheiden sich farblose, mikroskopische, lang gestreckte Blättchen ab und die Lösung erstarrt zu einem dicken Brei. Die so erhaltenen Krystalle des *Monophenylhydrazids des Metazuckersäurelactons*, $2C_{12}H_{14}O_6N_2.H_2O$, reagiren, nach einmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, neutral, lösen sich in Wasser und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer, in der Hitze leicht. Beim raschen Erhitzen im Capillarröhrchen färben sie sich gegen 185° gelb und schmelzen dann zwischen 190 bis 192° unter Zersetzung. Das Hydrazid giebt sehr schön die von Bülow [2]) aufgefundene Reaction der *Säurehydrazide*. Auch die Bildung dieser Verbindung beweist, dafs das *Oxydationsproduct der Arabinosecarbonsäure*, d. i. obiger Körper $C_6H_6O_6.2H_2O$, in der That ein *Lacton* ist und keine Aldehydgruppe enthält. — Wird die eben beschriebene *Lösung* sofort in *kochendes* Wasser gegossen, so krystallisiren nach 10 bis 15 Minuten gelblichweifse, mikroskopische, wetzsteinförmige Blättchen des *Diphenylhydrazids der Metazuckersäure*, $C_{18}H_{22}O_6N_4$, aus, welche in kochendem Wasser oder Alkohol äufserst schwer löslich sind. Beim Erhitzen färben sich die Krystalle gegen 210° gelb und schmelzen dann zwischen 212 bis 213° unter Zersetzung.

[1]) Sowohl das *Diamid* der gewöhnlichen *Zuckersäure*, als auch jenes der *Schleimsäure* besitzt eine andere Krystallform und einen anderen Schmelzpunkt; Heintz, JB. f. 1859, 290 f.; Malaguti, Compt. rend. 22, 854. — [2]) JB. f. 1886, 1080 f.

Die farblose Schwefelsäurelösung des Dihydrazides wird wie die des Monoderivats durch Eisenchlorid roth resp. blauviolett gefärbt. — Durch Reduction des *Doppellactons* (12 g), gelöst in 300 g Wasser [1]), mittelst Natriumamalgam (400 g) derart, dafs stets durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure neutralisirt wurde, erhält man, bei fünftägiger Einwirkung, nachdem das Natriumsulfat mittelst Alkohol entfernt und der überschüssige Alkohol abdestillirt worden war, einen hellroth gefärbten, stark sauren Syrup, aus welchem sich nach 24stündigem Stehen über Schwefelsäure etwa 2 g kleiner Krystalle abschieden. Dieselben wurden durch ihre Zusammensetzung $C_6H_{14}O_6$, ihre Eigenschaften (Schmelzpunkt 165°) mit *Mannit* identificirt. Das Verhalten des Syrups zu den Oxydhydraten der alkalischen Erden weist darauf hin, dafs derselbe das Lacton einer *zweibasischen Säure*, vielleicht hauptsächlich unangegriffene *Metazuckersäure*, enthält. — Nach Kiliani bestätigen diese Versuche die Annahme, dafs das *Oxydationsproduct der Arabinosecarbonsäure* die Constitution eines *Doppellactons* besitzt.

A. Oglialoro [2]) gelang die *Synthese des Oxyphenylcumarins* [3]). Man erhitzt *Acetanhydrid* (100 g), *Salicylaldehyd* (25 g) und *phenolglycolsaures Natrium* (40 g) acht Stunden auf 150 bis 160°, kocht dann das Condensationsproduct ungefähr eine halbe Stunde mit Wasser, hierauf den Rückstand mit überschüssiger, 20 procentiger Sodalösung und krystallisirt das Ungelöste aus heifsem Alkohol mit Thierkohle um. Das so erhaltene *Oxyphenylcumarin*, $C_{15}H_{10}O_3$, bildet kleine, gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt 113° (uncorr.), welche in kaltem Wasser kaum, in heifsem Wasser schwer löslich sind, leichter in Alkohol, schwer in Aether und Petroleumäther, sehr leicht in Chloroform und Benzol sich lösen. Die zum Auskochen benutzte Sodalösung gab mit Salzsäure einen braunen, krystallinisch werdenden Niederschlag, aus welchem eine *Säure*, gelbe, bei 175° unter Zersetzung schmelzende Nädel-

[1]) Das *Doppellacton* löst sich also in 18 Thln. Wasser und nicht, wie früher angegeben, in 8 Thln. — [2]) Chem. Centr. 1887, 1164 (Ausz.). — [3]) Vgl. Oglialoro, JB. f. 1879, 731 f.; f. 1880, 875 f.

chen, isolirt werden konnte; dieselbe wurde nicht näher untersucht.

A. Hantzsch und H. Zürcher[1]) berichteten über *Polycumarine.* Löst man 1 Mol. *Resorcin* und reichlich 2 Mol. *Acetessigäther* in concentrirter Schwefelsäure, und gieſst nach mehrtägigem Stehen die Lösung in Wasser unter Kühlung, so erhält man neben *β-Methyloxycumarin* (*β-Methylumbelliferon*[2]) in einer Ausbeute von etwa 10 Proc. der Theorie *Dimethyldicumarin*, $C_6H_2\equiv[-C(CH_3)=CH-CO-O-]_2$. Nach dem Auskochen des Oxycumarins mittelst Alkohol hinterbleibt das Dimethyldicumarin als schneeweiſses, mikrokrystallinisches, fast unschmelzbares Pulver, welches in heiſsem Wasser, in Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. kaum, in kochendem Alkohol nur sehr schwer löslich ist. Langsam löst es sich in Ammoniak, rasch in Alkalilaugen zu intensiv gelb gefärbten, nicht fluorescirenden Flüssigkeiten, die aber nicht das unveränderte Dicumarin, sondern *Dimethyldicumarsäure*, $C_6H_2(OH)_2=[-C(CH_3)=CH-COOH]_2$, enthalten. Säuren fällen nämlich aus der Alkalilösung ein weiſses Pulver, welches sich schon durch seine Löslichkeit in Alkohol von dem Dicumarin unterscheidet; auch von Aether wird es merklich aufgenommen. Die Säure verwandelt sich sehr leicht in ihr Doppellacton zurück; beim Erhitzen auf 140° entspricht der Gewichtsverlust der völligen Umwandlung der Dicarbonsäure in das Dilacton, gemäſs der Gleichung $C_{14}H_{14}O_6 = C_{14}H_{10}O_4 + 2H_2O$. Essigsäure fällt aus der alkalischen Lösung die Dimethyldicumarsäure nur theilweise; neutralisirt man bis zur eben eintretenden Trübung, so erhält man mit den meisten *Metallsalzen* voluminöse Niederschläge. Charakteristisch ist der grünblaue *Kupfer*niederschlag; derselbe löst sich beim Kochen mit überschüssiger Essigsäure unter Zersetzung auf, indem beim Erkalten alles Kupfer gelöst bleibt und die Dicarbonsäure weiſs ausfällt. — Eine Lösung von 1 Mol. *Phloroglucin* und 3 Mol. *Acetessigäther* in Schwefelsäure giebt, nach mehrtägigem Stehen,

---

[1]) Ber. 1887, 1328. — [2]) Vgl. v. Pechmann und Duisberg, JB. f. 1883, 1065 ff.

beim Eingiefsen in Wasser eine schmutziggraue, voluminöse Masse eines Gemenges des von v. Pechmann und Cohen[1]) dargestellten *Dioxymethylcumarins* und des *Trimethyltricumarins*[2]), $C_6 \equiv [-C(CH_3)=CH-CO-O-]_3$; Ausbeute weniger als 10 Proc. Durch Auskochen mit Alkohol erhält man letzteres als graue, amorphe Masse, welche durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden kann, da es in allen indifferenten Lösungsmitteln fast vollständig unlöslich ist. In Alkalien dagegen löst es sich mit dunkelbrauner Farbe, die beim Verdünnen intensiv gelb wird. Durch Ansäuern fällt aus der alkalischen Lösung *Trimethyltricumarsäure*, $C_6(OH)_3 \equiv [C(CH_3)=CH-COOH]_3$, welche äufserlich dem Tricumarin sehr ähnlich ist, aber von selbst langsam, rasch bei 140° unter Verlust dreier Moleküle Wasser sich in das ursprüngliche Trilacton zurückverwandelt. Auf diese Weise entsteht *reines* Trimethyltricumarin. Beim Uebergiefsen mit concentrirter Natronlauge geht das Tricumarin über in eine gelbe Krystallmasse des *Natriumsalzes der Trimethyltricumarsäure*, $C_6(OH)_3 \equiv [C(CH_3)=CH-COONa]_3 . 6 H_2O$. Dasselbe Salz fällt aus der gelben, alkalischen Lösung durch concentrirte Natronlauge als körniges Pulver nieder.

St. v. Kostanecki[3]) beschrieb *Synthesen von Anthracumarinen* mittelst *Zimmtsäure* und *m-Oxybenzoësäuren*. Durch Erwärmen von *Gallussäure* und Zimmtsäure mit concentrirter Schwefelsäure hatten Jacobsen und Julius[4]) einen neuen Farbstoff, das *Styrogallol*, erhalten. Diese Condensationsart wurde nun von v. Kostanecki auch auf andere *m-Oxybenzoësäuren* ausgedehnt und er fand, dafs die Reaction nach der Gleichung $C_6H_{5-x}(OH)_xCOOH + C_8H_7COOH - 2H_2O - 2H = C_{16}H_8O_{2+x}$ verläuft. — *Anthracumarin*, $C_{16}H_8O_3$. Molekulare Mengen von *m-Oxybenzoësäure* und *Zimmtsäure* werden mit überschüssiger Schwefelsäure unter Zusatz einiger Tropfen rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Nach einigen Stunden läfst man erkalten und giefst dann in verdünntes Ammoniak. Dem mit Wasser ge-

---

[1]) JB. f. 1884, 961. — [2]) Vgl. E. Lang, JB. f. 1886, 1425. — [3]) Ber. 1887, 3137. — [4]) Dieser JB.: aromatische Säuren.

waschenen Rohproduct wird durch Benzol das Anthracumarin entzogen, welches nach dem Abdestilliren des Benzols als röthlich gefärbte Masse hinterbleibt, die durch Sublimation oder Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt wird. Im letzteren Fall erhält man das Anthracumarin in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 260°; beim vorsichtigen Sublimiren entstehen grofse, glänzende, gelbe Nadeln. In Alkohol ist es nur sehr wenig löslich, doch zeigt diese Lösung eine schöne, dem Eosin ähnliche Fluorescenz. Kalte Alkalilaugen lösen es nicht; beim Kochen geht es mit goldgelber Farbe und stark grüner Fluorescenz, wahrscheinlich unter Bildung der entsprechenden *Cumarsäure* [1]), in Lösung. Auch Barytwasser löst es beim Kochen auf. Concentrirte Schwefelsäure löst gelb mit grüner Fluorescenz. — *m-Oxyanthracumarin*, $C_{16}H_8O_4$, erhalten durch Condensation von *symmetrischer Dioxybenzoësäure* (1 Mol.) und *Zimmtsäure* (1 Mol.) mit überschüssiger Schwefelsäure bei 60°, sublimirt in hellgelben Nadeln, krystallisirt aus Eisessig in gelben, voluminösen Nädelchen vom Schmelzpunkt 325°. In allen übrigen Lösungsmitteln ist es unlöslich oder schwer löslich. Alkalien und concentrirte Schwefelsäure lösen mit rothgelber Farbe; auch kaltes Barytwasser löst leicht. Beim Kochen der Barytlösung fällt ein unlösliches rothes *Baryumsalz* aus, das beim Zerlegen mit Säuren einen neuen, noch zu untersuchenden *Körper* liefert. *Acetyl-m-oxyanthracumarin*, $C_{16}H_7O_4(C_2H_3O)$, entsteht nach kurzem Kochen von m-Oxyanthracumarin mit Acetanhydrid und Natriumacetat in blafsgelben, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 225°. — *o-Dioxyanthracumarin* (*Styrogallol* [2])), $C_{16}H_8O_5$, ergiebt bei minutenlangem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat *Diacetylstyrogallol*, $C_{16}H_6O_5(C_2H_3O)_2$, wenig gelb gefärbte Nädelchen vom Schmelzpunkt 260°. Demnach enthält das Styrogallol nur zwei durch Acetylgruppen ersetzbare Hydroxyle, und zwar befinden sich dieselben in der $\beta\beta$-Stellung. Da nun das Styrogallol Beizen anfärbt, so wird dadurch eine Vermuthung Lieber-

[1]) Siehe Hantzsch und Zürcher, diesen JB. 1461 f. — [2]) Vgl. E. Jacobsen und P. Julius, diesen JB.: aromatische Säuren.

mann's und v. Kostanecki's[1]), dafs auch *Oxyanthrachinone* mit zwei Hydroxylen in $\beta\beta$-Stellung beizenfärbende Eigenschaften besitzen, bestätigt.

Campher und Verwandtes.

L. Balbiano[2]) führte *Untersuchungen über die Camphergruppe* aus. Durch Einwirkung von *Phenylhydrazin* (3 Mol.) auf *Monochlorcampher* (1 Mol.), $C_9H_{15}Cl=C=O$, entsteht *Camphyldiphenyldihydrazin*, $C_{10}H_{15}\equiv[=N-NH-C_6H_5, -NH-NH-C_6H_5]$, und zwar bildet sich derselbe Körper, sei es, dafs die beiden Chlorcampher von Cazeneuve[3]) mit dem Schmelzpunkt 83 bis 84° resp. 100° oder, sei es, dafs der Chlorcampher von R. Schiff und J. Piluti[4]) (Schmelzpunkt 93 bis 94°) zur Reaction verwendet werden. Es war dieses Camphyldiphenyldihydrazin identisch mit demjenigen, welches Balbiano[5]) aus Monobromcampher und Phenylhydrazin erhalten hatte. Aus der Bildung desselben Reactionsproductes folgt, dafs die beiden Chlorcampher Cazeneuve's *physikalisch isomer* sind, und dafs der niedriger (83 bis 84°) schmelzende Chlorcampher Desselben, für dessen Schmelzpunkt Balbiano nach erneuter Reindarstellung 92 bis 92,5° fand, mit dem Chlorcampher von Schiff und Puliti (Schmelzpunkt 93 bis 94°) identisch ist. Auch zeigen nach Curci die beiden Chlorcampher Cazeneuve's keinen Unterschied hinsichtlich ihrer *physiologischen* Wirkung. Ferner glaubt Balbiano, dafs in dem Campher eine Aldehyd- oder Ketongruppe[6]) enthalten ist und stellt folgende Formeln auf: $C_9H_{16}=C=O$, *Campher*, $C_9H_{15}Br=C=O$, *Monobromcampher*, $C_9H_{15}Cl=C=O$, *Monochlorcampher*.

Derselbe[7]) hat diese Untersuchung fortgesetzt. Um zu entscheiden, ob dem *Camphyldiphenyldihydrazin* die Formel

---

[1]) Dieser JB. S. 1447. — [2]) Gazz. chim. ital. 17, 95. — [3]) JB. f. 1882, 769 f. — [4]) JB. f. 1883, 998. — [5]) JB. f. 1886, 1666 f. — [6]) Vgl. Reissert, JB. f. 1884, 864 ff.; V. Meyer, JB. f. 1886, 1664; Tiemann, JB. f. 1886, 1466. — [7]) Gazz. chim. ital. 17, 155; Accad. dei Lincei Rendic. [4] 3, 140.

$C_{10}H_{14}$=[$-N_2H_2C_6H_5$, $-N_2H_2C_6H_5$] entsprechend $C_{10}H_{14}$=[$-OH$, $-Br$] oder C_8H_{15}[C_2=$N_2H-C_6H_5$, $-N_2H_2C_6H_5$] entsprechend C_9H_{15}≡[=C =O, $-Br$], den beiden Formeln für *Monobromcampher*, zukommt, behandelte Balbiano 50 g des fein gepulverten Hydrazinderivates mit 250 ccm rauchender Salzsäure [1]). Bei der Reaction entstand Ammoniak, Anilin, wenig Phenylhydrazin und ein Harz, welches ein nicht rein darstellbares *Nitril* enthielt. Wird eine alkoholische Lösung des Nitrils mit alkoholischem Kali gekocht, so entweicht Ammoniak; doch war es nicht möglich, aus dem erhaltenen Gemisch der Kalisalze irgend eine Säure zu isoliren. Die Reduction des Nitrils mit Natriumamalgam in absolut-alkoholischer Lösung führte zu einer Base, $C_{16}H_{25}N_3$, welche die Constitution eines *Camphylphenylhydrazinamins*, C_9H_{14}=[$-CH_2NH_2$, $-N_2H_2C_6H_5$], besitzt. Ihr *Chlorhydrat* bildet feine, asbestartige Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und bei 155 bis 157° schmelzen; die wässerige Lösung derselben reducirt Fehling'sche Lösung und Goldchlorid beim Erwärmen. Das gelbe *Chloroplatinat* schwärzt sich allmählich durch Reduction. Die freie *Base* besitzt einen ammoniakalisch-aromatischen Geruch und absorbirt Kohlensäure unter Bildung eines krystallisirten *Carbonats*. Oben erwähntes *Nitril* kann demnach betrachtet werden als ein Campholennitril, in welchem ein Wasserstoff durch den einwerthigen Phenylhydrazin-Rest ersetzt ist: C_9H_{14}=[$-CN$ $-N_2H_2C_6H_5$] [2]) (*Phenylhydrazincampholennitril*).

Weiterhin fand Balbiano [3]), dafs *Aethylenoxyd* mit *Phenylhydrazin* ein *Additionsproduct* bildet, welches *Phenylhydrazinäthylalkohol*, $CH_2(OH)-CH_2-N_2H_2C_6H_5$, sein könnte; dasselbe ist ziemlich unbeständig und explodirt beim Erhitzen. — Behandelt man *Monobromcampher* in kalter, alkoholischer Lösung mit granulirtem Zink und Essigsäure bis zur vollständigen Lösung des Zinks, so wird das Bromderivat zu Campher (Schmelzpunkt 175°; Schmelzpunkt des Oxims 115°) reducirt. Nach Armstrong [4]) und R. Schiff [5]) werden

[1]) Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung wird ein gelbes Harz gefällt. — [2]) Siehe auch R. Leuckart und E. Bach, diesen JB. S. 932. — [3]) Gazz. chim. ital. 17, 240; Accad. dei Lincei Rendic. [4] 3, 509. — [4]) JB. f. 1878, 639; f. 1879, 572. — [5]) JB. f. 1880, 726 f.

Brom- und Chlorcampher durch Salpetersäure zu *Camphersäure* oxydirt, während Cazeneuve[1]) bei dieser Oxydation chlorhaltige, harzartige *Säuren* erhielt. Balbiano fand nun, dafs sowohl aus *Monobromcampher*, als auch aus den beiden *isomeren Monochlorcamphern* durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung glatt Camphersäure entsteht, und empfiehlt diese Methode als vortheilhaft zur Darstellung von Camphersäure. 10 g Bromcampher werden mit 40 ccm einer 50 procentigen Kalilauge bis zum Schmelzpunkt des ersteren erhitzt, nach und nach 13,16 g Permanganat, gelöst in 500 ccm Wasser, zugefügt, und auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung der Flüssigkeit gekocht. Filtrat und Waschwässer werden eingeengt, dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure aus kochendem Wasser umkrystallisirt; Schmelzpunkt der erhaltenen Säure 180,5 bis 181° (corr.), ihres Anhydrids 216 bis 216,5° (corr.). Bei der Anwendung von Chlorcampher sind 16,9 g Permanganat zur Oxydation nöthig. — Balbiano hält folgende Formeln für wahrscheinlich: *Camphyldiphenyldihydrazin* (*Camphylhydrosazon*), $C_8H_{15}\equiv[-C{=}N_2HC_6H_5, =C-N_2H_2C_6H_5]$, *Phenylhydrazincampholennitril*, $C_8H_{14}\equiv[-CN, \equiv CN_2H_2C_6H_5]$, *Monobromcampher*, $C_8H_{15}\equiv[-CO, =CBr]$, *Monochlorcampher*, $C_8H_{15}\equiv[-CO, =CCl]$, *Camphersäure*, $C_8H_{14}(COOH)_2$.

Nach Untersuchungen von J. Guareschi[2]) entsteht *Campherimid* (*Camphersäureïmid*[3]), $C_8H_{14}{=}[-CO-NH-CO-]$, beim Zusammenschmelzen von *Camphersäure* (Schmelzpunkt 184°) mit *Harnstoff* — zwischen 110 bis 120° Entwickelung von Kohlensäure und Ammoniak —, von *Camphersäureanhydrid* (Schmelzpunkt 217°) mit *Harnstoff* — Reactionstemperatur 170 bis 175° —, von *Camphersäure* mit *Thiosinamin* (*Allylsulfoharnstoff*) — bei dieser Reaction wird auch *Allylcampherimid* gebildet —, von *Camphersäure* mit *Sulfoharnstoff* — zwischen 165 bis 170° ent-

---

[1]) JB. f. 1883, 997 f. — [2]) Mailand 1887 bei Gebr. Rechiedei. — — [3]) Laurent, Compt. rend. des trav. de Chim. 1845, in Gerhardt, Traité de Chim. org. 3, 710.

wickeln sich Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff —, von *Camphersäure* mit *Rhodanammonium* — bei 160° Entwickelung von Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxysulfid, Schwefelkohlenstoff und wenig Blausäure —, von *Camphersäure* mit *Rhodankalium*; bei 160° wird Kohlenoxysulfid in grofser Menge frei, so dafs man diese Reaction zur Erzeugung eines *constanten* Stromes [1]) von *Kohlenoxysulfid* benutzen kann: Man erhitzt ein Gemisch von 20 g Camphersäure mit 9,7 g Rhodankalium im Oelbade auf 185 bis 195°. Schliefslich wurde *Campherimid* auch nach der Methode von Laurent (l. c.) durch Erhitzen von *camphersaurem Ammonium* [2]) auf 150 bis 160° dargestellt. Sämmtliche Präparate zeigten dieselben Eigenschaften. Das *Campherimid* löst sich leicht in Alkohol und kochendem Wasser u. z. 1 Thl. in 152 Thln. Wasser von 14,7°, in 147 Thln. Wasser von 17°, in 151 Thln. Wasser von 14,5°. Seine wässerige Lösung reagirt neutral. Es schmilzt zwischen 246 bis 247° unter Schwärzung. Wässeriges Alkali zersetzt es nicht, wohl aber schmelzendes Alkali. Es ist sehr leicht löslich in Aether und Chloroform; concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte ohne Zersetzung. Das Silbersalz, C_8H_{14}=[–CO–NAg–CO–], ein weifser, krystalliner Niederschlag, löst sich in Salpetersäure, kaum in heifsem Wasser. — *Campherimid* wird nach der Vorschrift von G. Bender [3]) in essigsaurer Lösung durch *unterchlorigsaures Calcium* übergeführt in *Campherchlorimid*, C_8H_{14}=[–CO–NCl–CO–]. Aus heifsem Wasser krystallisirt letzteres in schönen, prismatischen Kryställchen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind; Alkohol und Aether lösen es sehr leicht. Bei 115,5° schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit. Alkalien zersetzen es. Mit *p-Toluidin* giebt es einen rothvioletten Körper, der unlöslich ist in Wasser, löslich in Alkohol und Aether mit rother Farbe. Mit *Diphenylamin* färbt es sich grün, mit *Anilin* violett, mit *Pseudocumidin* entsteht daraus ein pomeranzengelber Körper. Auch mit *Benzamid*

---

[1]) Ebenso verhält sich ein Gemisch von 8 Thln. *Phtalsäure* mit 5 Thln. *Rhodankalium* beim Erhitzen auf 160 bis 180°, wobei *Phtalimid* sich bildet. Vgl. O. Aschan, JB. f. 1886, 1848. — [2]) Die zu obigen Reactionen benutzten Substanzen müssen scharf getrocknet sein. — [3]) JB. f. 1886, 774 f.

reagirt es leicht. — Campherimid ist beständiger als Phtalimid.

P. Cazeneuve[1]) stellte *zwei Mononitrocampher*[2]), *Derivate des gewöhnlichen Camphers*, dar. Zu 1 Liter Kupfersulfatlösung (1 : 10) fügt man 600 g Zinkgranalien, wäscht, nach der Abscheidung des Kupfers, aus, gieſst 1500 g Alkohol (93°), dann 300 g eines Gemisches der *Chlornitrocampher*[3]) darüber und kocht fünf Minuten lang. Die erkaltete braune Flüssigkeit wird nun mit Zinkstaub versetzt, hierauf filtrirt, das Filtrat bis $^2/_3$ eingedampft, und mit einer concentrirten, heiſsen Lösung von 120 g Soda das Zink ausgefällt. Nachdem mit 2 Liter Wasser unter Zusatz von Thierkohle $^1/_4$ Stunde gekocht worden, zersetzt man das Filtrat mit Salzsäure; Ausbeute 30 Proc. Der Niederschlag wird gewaschen, ausgepreſst, an der Sonne gebleicht (12 Stunden) und mit kaltem Alkohol (60°) ausgezogen, wodurch das β-Derivat in Lösung geht, während der *α-Mononitrocampher* zurückbleibt. Der letztere (*α-Nitrocamphersäure*), $C_{10}H_{15}(NO_2)O$, ist unlöslich in Wasser, löslich in starkem Alkohol beim Erwärmen, leicht löslich in Benzol und schmilzt bei 100 bis 101° zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich gegen 160° zersetzt. Nach Morel sind seine hübschen Prismen monosymmetrisch; $a : b : c = 1{,}1365 : 1 : 0{,}6052$. Er dreht in Benzollösung stark links; $[\alpha]_j = -140$ (0,676 auf 100), $[\alpha]_j = -102$ (5,206 auf 100). Für Alkohol ist $[\alpha]_j = -7{,}5$ (3 auf 100). Er röthet Lackmus, zersetzt Carbonate und liefert schön krystallisirende *Salze*. Die alkoholische Lösung des *Kupfersalzes* ist kastanienbraun, die des *Eisenoxydulsalzes* granatroth, die des *Eisenoxydsalzes* blutroth. Aus seinen Salzlösungen wird er durch Säuren amorph gefällt; nach einigen Tagen wird die Fällung, in Folge von Bildung eines *Hydrats*, krystallin und löst sich bei wochenlanger Berührung mit Wasser auf. Salpeterschwefelsäure (1:2) führt ihn in ein *Dinitroderivat* über, welches sich aber mit Wasser sofort zersetzt in *Camphersäureanhydrid* (Schmelzpunkt 217°),

---

[1]) Compt. rend. 104, 1522 und Bull. soc. chim. [2] 47, 920. — [2]) JB. f. 1886, 1667. — [3]) Cazeneuve, JB. f. 1883, 998; f. 1884, 1063 f.

Camphersäure und Stickstoffdioxyd. Beim Erhitzen mit Zinkgranalien in alkoholischer Lösung während einiger Stunden resultirt aus dem Nitrocampher *Camphersäure*. — *β-Mononitrocampher* (*β-Nitrocamphersäure*) krystallisirt in Ausblühungen mikroskopischer, farrenkrautähnlicher Blättchen vom Schmelzpunkt 97 bis 98°. Er ist weich wie Campher und löst sich in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser. In Benzollösung dreht er nach links [$(a)_j = -75$ (3,33 auf 100)], in alkoholischer Lösung dagegen rechts [$(a)_j = +7{,}5$ (3,33 auf 100)]. Im Gegensatz zum α-Derivat ist er sehr veränderlich; so bräunt er sich beim Erhitzen und wird durch Kochen mit Alkalien tiefgehend zersetzt; ferner sind seine *Salze* bedeutend leichter löslich. Das *Natriumsalz* löst sich in absolutem Alkohol, in welchem das α-Natriumsalz unlöslich ist; ähnlich verhält es sich mit dem *Zinksalz*, welches in Wasser ziemlich löslich ist. Mit alkoholischer Eisenoxydsalzlösung entsteht eine blutrothe Färbung.

Hieran anschliefsend beschreibt Derselbe[1]) den isomeren *β-Monochlornitrocampher*[2]). Durch mehrmalige Krystallisation aus Alkohol (93°) erhält man ihn rein in Form mikroskopischer Blättchen; er erweicht bei 91° und schmilzt bei 98°. In alkoholischer Lösung dreht er nach rechts; $[a]_j = +10{,}5$. Er ist weich wie Campher. Ammoniak und Alkalilaugen zersetzen ihn unter Bildung von *Nitrocampher*; mit alkoholischem Natron scheint sich der *Aethyläther eines Nitrocamphers* zu bilden. Dieselben Zersetzungen erleidet das *α-Derivat* bei anhaltendem Kochen; beide *Isomere* geben die nämlichen *Nitrocampher*.

A. Haller[3]) untersuchte die Isomerie der *Camphole* und der *Campher: Krapp-Camphol, Borneo-Camphol, Bernstein-Camphol*[4]). — Aus Petroleumäther krystallisirt das *Krapp-Camphol* in hexagonalen Tafeln; es schmilzt bei 208,1°; sein molekulares Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = 37{,}8$ (bei 24°). Der entsprechende *Campher* schmilzt bei 176,9°, der *Monobromcampher* bei 75,7° und seine *Camphersäure* bei 186,5°, welche Zahlen mit denjenigen der

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 47, 926. — [2]) Vgl. Cazeneuve, l. c. — [3]) Compt. rend. 104, 66. — [4]) Vgl Haller, JB. f. 1886, 1666.

analogen Derivate der anderen *linksdrehenden Camphole* übereinstimmen. — *Borneo-Camphol* (*Borneol*) hat den Schmelzpunkt 208,4°; $[\alpha]_D = + 37,33$; der *Campher* desselben den Schmelzpunkt 177,8°; $[\alpha]_D = + 42,32$. *Monobromcampher*, schmilzt bei 76,3°; $[\alpha]_D = + 127,50$. *Camphersäure* zeigt den Schmelzpunkt 186,5°; $[\alpha]_D = + 46,00$. Die Zahlen für den *gewöhnlichen Campher*: Schmelzpunkt 178,4°, $[\alpha]_D = + 42,21$; für dessen *Monobromderivat*: Schmelzpunkt 76,3°, $[\alpha]_D = + 127,70$; für die *Camphersäure*: Schmelzpunkt 187,9°; $[\alpha]_D = + 46,00$ beweisen die *Identität* der Abkömmlinge des Borneo-Camphols mit dem gewöhnlichen Campher und seinen Derivaten. — *Bernstein-Camphol.* Erwärmt man dessen *Campher* mit 1 Mol. Brom unter den gewöhnlichen Bedingungen, so findet eine reichliche Entwickelung von Bromwasserstoff statt, und man erhält eine kleine Menge eines bei 75° schmelzenden, rechtsdrehenden *Monobromcamphers*, während der gröfste Theil, ebenfalls schwach rechtsdrehend, eine krystalline Masse bildet, die unterhalb 50° schmilzt. Die *Bernstein-Camphersäure* schmilzt bei 202°, ist optisch inactiv und weniger löslich in Wasser, als die anderen Camphersäuren. Das *Bernstein-Camphol* schmilzt bei 208,6°; $[\alpha]_D = + 4,32$; sein *Campher* schmilzt bei 177,3°; $[\alpha]_D = + 6,57$. — Diese *Camphole* sind also chemisch identisch; sie differiren nur durch ihr Verhalten gegen das polarisirte Licht. *Krapp-*, *Baldrian-*, *N'gai-* und *Bang-Phiën-Camphol* besitzen dasselbe Drehungsvermögen $[\alpha]_D = - 37$. Der diesen *Campholen* [1]) entsprechende *Campher* ist identisch mit dem linksdrehenden *Matricaria-Campher.*

Derselbe [2]) untersuchte auch das *Trauben-Camphol und einige seiner Derivate.* Das *inactive Bernstein-Camphol* und dessen *Abkömmlinge* (*-Campher*, *-Monobromcampher* und *-Camphersäure*) erhielt Er durch Compensation. Aufserdem wurde zur Darstellung der Abkömmlinge als Ausgangspunkt *Traubencamphol* (dessen Campher, Monobromcampher und dessen Camphersäure) benutzt. Bei der Einwirkung von *Brom* auf *Trauben-Campher* in Chloroformlösung entstand das *Monobromderivat* in geringer Ausbeute,

---

[1]) Vgl. JB. f. 1886, l. c. — [2]) Compt. rend. 105, 66.

neben schmierigen Massen. Das *Trauben-Camphol* schmilzt bei 210,3°. Seine Derivate zeigen je nach der Darstellung folgende Schmelzpunkte: *Trauben-Campher* 178,6° (durch Compensation) resp. 178,8° (aus dem Camphol); *Trauben-Monobromcampher* stets 51,1°; *Trauben-Camphersäure* 204,8° resp. 205,2°. Die Schmelzpunkte derselben *rechts-* oder *linksdrehenden Körper* sind: *Camphol* 208 bis 210°; *Campher* 177 bis 178°; *Monobromcampher* 76°; *Camphersäure* 187°. *Trauben-Monobromcampher* löst sich bedeutend leichter in Alkohol als die analogen rechts- oder linksdrehenden *Derivate.* Nach obigen Daten besteht das *Bernstein-Camphol* aus einem Gemenge vorherrschenden *Rechts-Camphols* mit *Links-Camphol.*

Derselbe[1]) fand eine Methode *zur directen Darstellung zweier inactiver Borneole, die durch Oxydation in rechts- oder linksdrehenden Campher übergehen.* Wie Montgolfier[2]) gezeigt hat, liefert die *Reduction der Campher*[3]) stets *Borneole* (*Camphole*), deren Drehungsvermögen bei jeder Operation variirt (von ± 1 bis $\pm 37°$); jedoch besitzt der aus diesen Campholen durch Oxydation zurückgewonnene *Campher* dasselbe Drehungsvermögen, wie der ursprünglich benutzte. In Uebereinstimmung mit Montgolfier (l. c.) nimmt auch Er *neun Classen von Borneolen* an:

Rechtsdrehender Typus:	Linksdrehender Typus:	Trauben-Typus:
1. Rechtsdrehend, beständig.	4. Linksdrehend, beständig.	7. Verbindung von 1. und 4.
2. Linksdrehend, unbeständig.	5. Rechtsdrehend, unbeständig.	8. Verbindung von 2. und 5.
3. Verbindung von 1. und 2.	6. Verbindung von 4. und 5.	
	9. Wirklich inactiver Zustand.	

Da nach Montgolfier das Drehungsvermögen eines Gemenges von beständigem und unbeständigem *Camphol* beim Erwärmen mit Natrium steigt, so war zu vermuthen, dafs durch Einwirkung von *Natrium* auf *Campher* eine Mischung von *links-* und *rechts-*

[1]) Compt. rend. 105, 227. — [2]) JB. f. 1878, 390, 647 ff. — [3]) JB. f. 1883, 1000; f. 1884, 1065; f. 1885, 692 f.

drehendem Camphol nach 3. oder 6. zu gleichen Theilen, also *optisch inactiv*, entstehe, dafs aber durch weitere Einwirkung des Natriums auf das *unbeständige Camphol* dasselbe theilweise in *beständiges* übergeführt und somit das Endproduct optisch activ werde. Um diese weitergehende Zersetzung zu vermeiden, erwärmt man die Lösung des Camphers (100 g) in Toluol (250 g) mit Natrium (5 g, d. i. $^1/_3$ der theoretischen Menge) und hört mit dem Erwärmen auf, sobald die Reaction beginnt; nach Beendigung derselben sättigt man mit Kohlensäure, behandelt das erhaltene Magma mit dem gleichen Volum kalten Wassers, giefst die Flüssigkeit rasch ab und filtrirt. Nach achttägigem Stehen gewinnt man aus dem Filtrat das Borneol wie gewöhnlich. Aus *Rechts-Campher* vom Schmelzpunkt 178,4° ($[\alpha]_D =$ + 41,44) entstand so ein *Camphol* vom Schmelzpunkt 210,4° (*optisch inactiv*); dessen *Camphersäure* schmolz bei 128,7° ($[\alpha]_D =$ + 66,75) und der *regenerirte Campher* bei 178,6° ($[\alpha]_D = + 41,44$). *Links-Campher* vom Schmelzpunkt 178,6° ($[\alpha]_D = - 42,76$) ergab ein *Camphol* vom Schmelzpunkt 210,6° (*optisch inactiv*); Schmelzpunkt der *Camphersäure* 128,7° ($[\alpha]_D = - 66,86$), des *regenerirten Camphers* 178,6° ($[\alpha]_D = - 42,7$). — *Rechtscampholurethan* schmilzt bei 120° ($[\alpha]_D = + 24,4°$), *Linkscampholurethan* bei 130,5° ($[\alpha]_D = - 29,9°$); die beiden *Campholcarbonate* schmelzen bei 220,6° ($[\alpha]_D = + 14,37$) resp. 219,4° ($[\alpha]_D = - 44,1$). Nach Haller werden die Differenzen des Schmelzpunktes und Drehungsvermögens hervorgerufen durch Anwesenheit der Derivate des *unbeständigen Camphols*, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist.

E. Beckmann[1]) berichtete über die Darstellung von *Menthol* und *Borneol*. Er erkannte, dafs die flüssigen Producte, welche bei der Gewinnung des *Menthols* durch Ausfrierenlassen der *Pfefferminzöle* erhalten werden, zum gröfsten Theil (60 Proc.) aus *Menthon*, $C_{10}H_{18}O$, bestehen. Freies *Hydroxylamin* führt letzteres in das *Oxim*, $C_{10}H_{18}NOH$ (*Menthonin*), über, welches in verdünnter Schwefelsäure löslich ist und so von Menthol und Kohlenwasserstoffen leicht getrennt werden kann. Auf diese

[1]) Chem. Centr. 1887, 1375 und auch 1461 (Ausz.).

Weise gewinnt man aus den Abfallproducten noch 40 Proc. Menthol, welches, nach der Entfernung des Menthons, sofort erstarrt; durch Destillation lassen sich Menthol und Menthon wegen ihrer nahe gelegenen Siedepunkte (211 resp. 206°) nicht trennen. Aus der sauren Menthoninlösung scheidet sich beim Stehen alles Menthon als farbloses, schwach pfeffermünzartig riechendes Oel ab. — In ätherischer Lösung geht *Menthon* beim Behandeln mit der theoretischen Menge Natrium glatt in *Menthol* über; es läfst sich daher ersteres, das bitter und brennend schmeckt, sowie unangenehm riecht, aus *Pfeffermünzöl*, durch Erwärmen desselben in ätherischer Lösung mit Natrium, leicht entfernen. — Auch wird in ätherischer Lösung der gewöhnliche *Campher* mittelst Natrium glatt in *Borneol* übergeführt.

B. Rizza [1]) berichtete über den *Campher* [2]) aus dem ätherischen Oele von *Ledum palustre.* Werden 5 g des aus dem ätherischen Oele des wilden Rosmarins (Ledum palustre) sich abscheidenden *Camphers* mit 3 g Essigsäureanhydrid im Rohre fünf Stunden auf 150° erwärmt, so entstehen zwei Schichten, von denen die untere lediglich aus Essigsäure besteht, während die obere einen *Kohlenwasserstoff*, $C_{15}H_{24}$, enthält. Derselbe bildet eine eigenthümlich riechende, farblose Flüssigkeit und gehört seinen Eigenschaften nach zu den *Sesquiterpenen*; er siedet bei 264° (752 mm Druck) und besitzt ein spec. Gewicht von 0,9349 bei 0°, von 0,9237 bei 19°. In ätherischer Lösung addirt er leicht Brom unter Bildung einer nicht erstarrenden Flüssigkeit von braunvioletter Farbe. Rizza hält daher den *Ledum-Campher* für ein *Sesquiterpenhydrat*, $C_{15}H_{26}O$, zumal auch die Resultate von 14 Analysen auf diese Zusammensetzung hinweisen; die Dampfdichte wurde gefunden zu 8,10 (berechnet 7,69). — Zur Gewinnung des Camphers waren etwa 440 kg junger Triebe vor und während der Blüthezeit gesammelten Rosmarins mit Wasserdämpfen destillirt worden. Das erhaltene trübe Destillat schied Krystalle des Camphers ab, deren Menge beim Abkühlen sich

[1]) Ber. 1887, 562 (Ausz.). Nach dem Tode des Forschers mitgetheilt von A. Gorbow. — [2]) Vgl. JB. f. 1883, 1000.

vermehrte, und ein zwischen 260 bis 270° siedendes *Oel*, welches wahrscheinlich mit dem oben beschriebenen Kohlenwasserstoff identisch sein wird.

G. Bouchardat und R. Voiry [1]) berichteten über *Terpinol* [2]). Nach der Methode von Wiggers und List [3]) wurde *Terpin* mit Schwefelsäure in grofser Verdünnung (1:1000) erhitzt und das Destillat in zwei Fractionen zerlegt. Die eine ging zwischen 170 bis 176° über, die andere, welche die höher siedenden Antheile enthielt, wurde unter 40 mm Druck destillirt (Siedepunkt 130 bis 135°). Diese letztere Fraction, eine dickliche, hyazinthenartig riechende Flüssigkeit, konnte durch einen eingebrachten Krystall von *Kautschinmonohydrat* [4]), $C_{10}H_{18}O$, zum Krystallisiren gebracht werden. Die so erhaltenen *Krystalle* besitzen gleichfalls die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$; sie schmelzen zwischen 30 bis 32°. Die geschmolzene Flüssigkeit zeigt Ueberschmelzung; ihr spec. Gewicht bei 0° ist 0,952. Sie ist optisch inactiv, siedet bei 218° und giebt beim Behandeln mit Chlorwasserstoff ein *Dichlorhydrat*, $C_{10}H_{18}Cl_2$. Für den Körper $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{16} . H_2O$ wird der Name inactives *Terpilenol* oder *Terpol* vorgeschlagen; er ist entweder identisch oder doch *isomorph* mit dem *Kautschinmonohydrat*. — Die erste Fraction (170 bis 176°) bleibt flüssig; ihr spec. Gewicht bei 0° wurde gefunden zu 0,898 und 0,902. Ihre Zusammensetzung entspricht nahezu der Formel [5]) $C_{20}H_{34}O$. Bouchardat und Voiry schliefsen aus ihren Reactionen, dafs sie eine Verbindung von *Terpilen* mit *Terpol*, $mC_{10}H_{16} . nC_{10}H_{18}O$, enthält.

---

[1]) Compt. rend. 104, 996. — [2]) JB. f. 1862, 460; f. 1885, 1219. — [3]) JB. f. 1847 und 1848, 726. — [4]) Bouchardat und Lafont, JB. f. 1886, 1667 f.; dort inactives Terpilenol genannt. — [5]) Uebereinstimmend mit den Angaben von Wiggers und List, l. c.

Chinone.

R. Nietzki und F. Kehrmann[1]) brachten Beiträge zur *Kenntniſs der secundären und tertiären Chinone.* Zum Beweise der Existenz des wasserfreien *Trichinoyls*[2]), C_6O_6, wurden folgende Versuche angestellt: Fügt man zur Lösung von *rhodizonsaurem Natrium* in verdünnter Salzsäure die Lösung eines *o-Toluylendiamin*salzes, so gesteht die Flüssigkeit bald zu einer braunen Gallerte. Das entstandene *Dioxychinontolazin*[3]), $C_6O_{2[5,6]}(OH)_{2[1,4]}$ $=[-N_{[2]}-C_7H_6-N_{[3]}-]$, ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, aus dieser Lösung wieder gallertartig sich abscheidend. Eisessig löst es beim Erwärmen; durch Kochen fällt es aus in Gestalt feiner, gelbbrauner Nadeln, die schwierig in Eisessig löslich sind. Alkalien lösen mit schön violetter Farbe. Zur Oxydation rührt man die direct erhaltene Gallerte mit Wasser zu einem Brei an und giebt unter Kühlung Salpetersäure zu, bis Lösung eingetreten ist. Die Flüssigkeit erstarrt nach kurzer Zeit. Die hellgelben Nadeln des resultirenden *Dichinoylbenzotolazins*, $C_6O_4=[-N_{[2]}-C_7H_6-N_{[3]}-]$, sind in kaltem Wasser, in Aether und Alkohol fast unlöslich. Aus heiſsem Wasser, in welchem der Körper sich leicht löst, kann er nicht ohne Veränderung erhalten werden. Warmer Eisessig löst ihn leicht; Zusatz von Wasser scheidet ihn in Krystallen ab. Wässerige, schweflige Säure verwandelt ihn beim Erwärmen in das *Dioxychinontolazin* zurück. Der Wassergehalt beträgt, nach dem Trocknen bei 100°, 2 Mol. ($C_{13}H_6N_2O_4 . 2H_2O$). Durch Erwärmen des Dichinoylbenzotolazins mit einer wässerigen Lösung von überschüssigem *o-Toluylendiamin*salz entstehen gelbbraune Flocken, die schlieſslich krystallin werden. Die Reinigung dieser Substanz ist sehr schwierig. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol und wird durch Aether daraus als gelblicher, krystalliner Niederschlag gefällt.

---

[1]) Ber. 1887, 322. — [2]) Nietzki und Benckiser, JB. f. 1885, 1261 f., 1264 f. — [3]) Wegen der *Nomenclatur* vgl. O. Hinsberg, diesen JB. S. 1056 f.

Durch mehrmalige Krystallisation aus Chloroform, in welchem die Substanz leicht löslich ist, erhält man lange, schwefelgelbe Nadeln, $C_{27}H_{18}N_6 . CHCl_3$, welche also 1 Mol. Krystall*chloroform* enthalten. Dasselbe entweicht vollständig bei 160°. Die Substanz selbst hat die Zusammensetzung $C_6(N_2C_7H_6)_3$, d. i. eines *Pheno-* oder *Benzo-Tritolazins*, demnach eines *Trichinoyls*, in welchem die drei benachbarten Sauerstoffpaare durch drei Toluylenreste vertreten sind. Die Existenz des wasserfreien Trichinoyls ist dadurch bewiesen. Das getrocknete Triazin verbindet sich mit Chloroform unter Wärmeentwickelung. Concentrirte Säuren lösen das Triazin orangegelb; Wasser scheidet es in gelben Flocken daraus ab. Es ist unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, wenig in Benzol. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in gelblichen Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt oberhalb 360°. Beim Erwärmen mit saurer Zinnchlorürlösung entsteht ein braunes *Reductionsproduct*, $C_{27}H_{22}N_6$, welches an der Luft sich leicht wieder zu dem gelben Triazin oxydirt. — Eine wässerige Lösung von *rhodizonsaurem Natrium* giebt mit einem Ueberschufs von *o-Toluylendiamin*salz und Natriumacetat nach einiger Zeit einen grünlichgrauen *Niederschlag*, der sehr veränderlich ist und nicht analysirt werden konnte. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht er in obiges *Triazin*, $C_{27}H_{18}N_6$, über. — Die theoretischen Betrachtungen über obige Verbindungen mögen im Original nachgesehen werden.

Ferner suchten Dieselben [1]) in einer Mittheilung, *zur Kenntnifs der Oxychinone*, weitere experimentelle Beweise für die Richtigkeit der von Ihnen angenommenen *Constitutions*formeln für das *Tetraoxychinon*, $C_6O_{2[1,4]}(OH)_{4[2,3,5,6]}$ [2]), und für die *Rhodizonsäure*, $C_6O_{2[1,4]}O_{2[2,5]}(OH)_{2[3,6]}$ [3]), beizubringen. — Fügt man zu *Tetraoxychinon* in wässeriger Lösung ein *o-Toluylendiamin*salz, so färbt sich dieselbe grünlichbraun, und auf Zusatz von Natriumacetat entsteht ein dunkelgrüner, bald krystallinisch werdender Niederschlag. Derselbe löst sich sehr leicht in verdünnten Mineralsäuren und wird daraus durch Acetate in Form

[1]) Ber. 1887, 3150. — [2]) JB. f. 1885, 1265. — [3]) Daselbst, 1261 ff.

kleiner, fast schwarzer Krystalle gefällt. Beim Trocknen an der Luft bei höherer Temperatur färbte sich die Substanz braun, und ging schliefslich über in das oben (S. 1475) beschriebene *Azin der Rhodizonsäure* (*Dioxychinontolazin*). Durch Oxydation lieferte sie das auch aus letzterem entstehende *Dichinoylbenzotolazin*. Alkalien lösen sie mit violetter Farbe. Die Analyse der im Wasserstoffstrome bei 150° getrockneten Substanz führte zur Formel $C_{13}H_{10}N_2O_4$, welcher *Körper* sowohl nach der Formel $C_6(OH)_{2[1,4]}(OH)_{2[5,6]}=[-N_{[2]}-C_7H_6-N_{[3]}-]$, als auch nach der Formel $C_6O_{[4]}(OH)_{2[5,6]}(OH)_{[3]}\equiv[=N_{[1]}-C_7H_6-NH_{[2]}-]$ constituirt sein kann. — *Tetrabenzoyltetraoxychinon* [1]), ein gelbes, in den meisten Lösungsmitteln fast unlösliches, krystallines Pulver, welches von Alkalicarbonaten langsam, von Aetzalkalien rasch zersetzt wird, reagirt nicht mit *o-Diaminen*. — Durch Erhitzen von *Tetraoxychinon* oder dessen Natriumsalz mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100°, oder auch durch Stehenlassen beider Körper in der Kälte während einiger Tage, erhält man ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, das *Diacetyltetraoxychinon*, $C_6O_2(OC_2H_3O)_2(OH)_2$. Dasselbe bildet gelbe Blättchen, die sich wenig in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether lösen, vom Schmelzpunkt 205°. Es ist, wie das Tetraoxychinon selbst, eine zweibasische Säure. Alkalicarbonate lösen es rothviolett; aus dieser Lösung ist es durch Säuren unverändert abscheidbar. Mit Natriumacetatlösung, aus welchem Salz es die Essigsäure austreibt, entstehen röthliche Nadeln eines *Natriumsalzes*. Die Lösung desselben giebt, mit Chlorbaryum gefällt, ein violettrothes, krystallines *Baryumsalz*. Mit *o-Toluylendiamin* reagirt es unter Bildung eines dem Condensationsproducte des Tetraoxychinons ähnlichen Körpers. Nach Analogie mit der *Chloranilsäure* kommt dem *Diacetyltetraoxychinon* die Constitution $C_6O_{2[1,4]}(OH)_{2[2,5]}(OC_2H_3O)_{2[3,6]}$ zu. — Nietzki und Kehrmann halten die zweite für den Körper $C_{13}H_{10}N_2O_4$ angegebene *Constitutions*formel für die wahrscheinlichere.

---

[1]) Siehe Maquenne, diesen JB.: Kohlenhydrate (Derivate des Inosits).

R. Nietzki[1]) berichtete *über die Bildung der Krokonsäure*[2]) *aus Benzolderivaten.* Wird *rhodizonsaures Natrium* mit verdünnter Natronlauge bis zur Bildung einer hellgelben Lösung erwärmt, und dann nach dem Uebersättigen mit Essigsäure sowie Zusatz von Chlorbaryum mit Ammoniak wieder neutralisirt, so fällt ein flockiges, orangegelbes *Baryumsalz* aus, das sich zum Unterschied von *Baryumkrokonat* in verdünnter Essig- oder Salzsäure leicht löst. Aus der sauren Lösung wird es durch Ammoniak wieder abgeschieden, doch ist zur völligen Abscheidung ein jedesmaliger Chlorbaryumzusatz nothwendig. Das orangegelbe Baryumsalz besitzt die Zusammensetzung $C_5BaH_2O_5 . 2H_2O$; für die demselben zu Grunde liegende *Säure* wurde zur Unterscheidung von der farblosen *Hydrokrokonsäure*[3]) der Name *Krokonsäurehydrür* vorgeschlagen. Die Reaction verläuft nach der Gleichung $C_6H_2O_6 + H_2O = C_5H_4O_5 + CO_2$; dafür spricht auch die ebenso reichliche Bildung des erwähnten Baryumsalzes, wenn obige Operation in einer Wasserstoffatmosphäre, also unter Abschlufs des Luftsauerstoffs, vorgenommen wird. Da das *Krokonsäurehydrür* die Eigenschaften eines Chinons besitzt, so kommt ihm die *Constitution* $[\overline{CO-C(OH)-, CO}-C(OH)-]=CH(OH)$ zu; seiner Entstehung geht wahrscheinlich die Bildung der *Oxysäure*[4]), $[\overline{CO-C(OH)-, CO}-C(OH)-]=C(OH)COOH$, voraus, welche leicht in Kohlensäure und Krokonsäurehydrür zerfällt.

Th. Zincke[5]) beschrieb *Derivate des o-Benzochinons.* Durch Versuche, das letztere, welches bis jetzt noch nicht bekannt ist, darzustellen, gelangte Er zu folgenden *Halogenderivaten* desselben: *Tetrabrom-o-benzochinon*, $C_6Br_4O_2$[6]). Man geht von *Tetrabrombrenzcatechin*[7]) aus, welches durch Bromiren des Brenzcatechins in Chloroformlösung oder durch Zusammenreiben mit Brom und Umkrystallisiren aus Eisessig in Form farbloser,

[1]) Ber. 1887, 1617. — [2]) JB. f. 1885, 1266. — [3]) Lerch, JB. f. 1862, 280; Nietzki und Benckiser, JB. f. 1886, 1672 f. — [4]) Vgl. Zincke und Frölich, diesen JB. S. 1487. — [5]) Ber. 1887, 1776. — [6]) Vgl. Stenhouse, *Erythrobrombrenzcatechin*, JB. f. 1874, 468. Dasselbe erwies sich als identisch mit obigem Tetrabrom-o-benzochinon. — [7]) Stenhouse, JB f. 1875, 577.

durchsichtiger, aber rasch trübe werdender Prismen vom Schmelzpunkt 192 bis 193° (nach Stenhouse 187°) erhalten wird; aus Alkohol krystallisirt es in langen, feinen Nadeln. Zur Lösung des Tetrabrombrenzcatechins in warmem Eisessig fügt man überschüssige Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4), die mit Eisessig verdünnt wurde, und versetzt nach einigen Minuten die sofort roth gewordene Flüssigkeit mit Wasser, wodurch das Chinonderivat als tiefrother, krystalliner Niederschlag gefällt wird. Bei Anwendung von Brom oder Chlor als Oxydationsmittel giebt man überschüssiges Brom zu der bis zum Sieden erhitzten Lösung in Eisessig, oder man leitet einen kräftigen Chlorstrom ein. Man kann auch direct von dem *Brenzcatechin* ausgehen, indem man zu einer Lösung desselben (1 Thl.) in 15 bis 20 Thln. Eisessig, welche bis nahe zum Sieden erhitzt wird, 10 bis 12 Thle. Brom hinzufügt, noch einige Zeit erwärmt und dann mit Wasser fällt. Das *Tetrabrom-o-benzochinon*, dicke, dunkel granatrothe, fast undurchsichtige Prismen und Tafeln, oder, bei raschem Abkühlen, dunkelrothe, durchsichtige, metallglänzende Blättchen, schmilzt bei 150 bis 151° und ist in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig leicht, in Benzin schwer löslich. Es ist, ähnlich wie Chloranil und Bromanil, ausgezeichnet durch oxydirende Eigenschaften. *Dimethylanilin* und *Methyldiphenylamin* werden davon in essigsaurer Lösung zu blauen *Farbstoffen* oxydirt; *Hydrochinon* geht damit in ätherischer Lösung über in Chinon und Chinhydron, aus Bromwasserstoffsäure wird Brom frei gemacht. Als Reductionsproduct entsteht daraus *Tetrabrombrenzcatechin*, und zwar erfolgt diese Umwandlung des Chinons rasch mittelst *schwefliger Säure*. Beim Verdunsten einer Lösung gleicher Theile des Tetrabromchinons mit Tetrabrombrenzcatechin hinterbleiben schwarze, glänzende Nädelchen eines *chinhydronartigen Körpers*, welcher gegen 110° seine Farbe ändert und zu einer bräunlichen Flüssigkeit zusammensintert. Ein *Anilinderivat* (vielleicht *Dianilidodibrombenzochinonanilid*), in essigsaurer Lösung dargestellt, bildet blauschwarze, glänzende Blättchen oder schwarze, glänzende, dicke Nadeln vom Schmelzpunkt 172 bis 173°. In Berührung mit Alkalien [1])

[1]) Vgl. JB. f. 1886, 1678 (Mono- und Dibrom-β-naphtochinon).

nimmt das Tetrabromchinon eine grüne Farbe an und löst sich langsam zu einer fast farblosen Flüssigkeit, aus welcher Säure *weiſse* Flocken (zum Theil *Tetrabrombrenzcatechin*) ausfällen. — *Tetrachlor-o-benzochinon*, $C_6Cl_4O_2$, wird erhalten bei der Oxydation des *Tetrachlorbrenzcatechins* mittelst Salpetersäure. Man stellt letzteres dar durch Einleiten von Chlor in eine heiſse, concentrirte Lösung von *Brenzcatechin* in Eisessig; es zeigt farblose, durchsichtige, bald trübe werdende Nadeln oder dicke Blätter vom Schmelzpunkt 174°. Zur directen Darstellung des Chinons aus *Brenzcatechin* leitet man Chlor in die heiſse, essigsaure Lösung, bis die Flüssigkeit intensiv rothgelb geworden ist, und fällt hierauf mit Wasser. Das Tetrachlor-o-benzochinon gleicht in seinen Eigenschaften dem Bromderivat. Seine Farbe ist etwas heller und in Eisessig ist es leichter löslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 131 bis 132°.

A. Hantzsch[1]) berichtete *zur Constitution einiger Chinonderivate*. Um die Constitution der *Chlor-* resp. *Bromanilsäure*[2]) aufzuklären, wurde versucht, in der *Dioxychinon-p-dicarbonsäure*[3]) die Carboxyle durch Halogene zu ersetzen. Erwärmt man das abnorme *Natriumsalz der Dioxychinondicarbonsäure*[4]) mit concentrirter Bromwasserstoffsäure bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung und bis zur vollständigen Lösung und fügt unter Umschütteln Bromwasser hinzu, dann fällt, sowie die dunkelrothe Farbe der Flüssigkeit in Hellroth umschlägt, ein schweres, krystallines Pulver von *p-Dibromdioxychinon*, $C_6Br_{2[1,4]}(OH)_{2[2,5]}O_2$, aus, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser, oder besser mittelst seines Kaliumsalzes gereinigt wird. Dieses p-Dibromdioxychinon ist nun durchaus identisch mit der *Bromanilsäure*, so daſs dieselbe und auch die *Chloranilsäure*, gleich der Nitranilsäure als *p-Derivat* angesehen werden muſs. Das aus der Dioxychinondicarbonsäure erhaltene *p-Dibromdioxychinon* bildet nämlich dunkelrothe Nadeln oder broncefarbene Blättchen; sein *Kaliumsalz* enthält lufttrocken 2 Mol. Wasser;

---

[1]) Ber. 1887, 1303. — [2]) Levy, JB. f. 1885, 1666. — [3]) Vgl. deren Ueberführung in *Nitranilsäure*, Hantzsch, JB. f. 1886, 1671; siehe auch Nietzki, JB. f. 1886, 1671. — [4]) JB. f. 1886, 1395.

sein *Natriumsalz* hat die Formel $C_6Br_2O_4Na_2 . 4 H_2O$, Eigenschaften, welche die gewöhnliche Bromanilsäure ebenfalls zeigt. Beide Körper geben in neutraler Lösung identische Fällungen: Baryumchlorid eine gelbbraune, Calciumchlorid hellbraune, Ferrosulfat und Nickelsulfat grüngraue, Ferrichlorid braunschwarze, Kobaltnitrat braune, Bleiacetat rothbraune, Kupfersulfat grünbraune, Silber- und Mercuronitrat rothe; Mercurichlorid fällt nicht. Nach Lehmann krystallisiren beide Körper monosymmetrisch mit denselben Grundformen; ihre *Natrium*- und *Kaliumsalze* krystallisiren in denselben Formen des asymmetrischen Systems; endlich bilden beide Körper mit *Succinylobernsteinsäureäther* und mit *Tetraoxyterephtalsäureäther* dieselben asymmetrischen *Verbindungen* (nicht Mischkrystalle). — Auf die im Original folgenden theoretischen Erörterungen sei hiermit verwiesen.

A. Hantzsch und K. Schniter[1]) untersuchten weiterhin die *Constitution der Chlor*- und *Bromanilsäure*. Mit dem Beweise, dafs Chlor- und Bromanilsäure *p-Halogendioxychinone*[2]) sind, standen bis jetzt noch im Widerspruch die Untersuchungen von Levy[3]), nach Welchem sowohl *m*- als auch *p-Dichlordibromchinon* dieselbe Chlorbromanilsäure liefert und somit den *Anilsäuren* die Constitution von o-Dihalogendioxychinonen zukäme. Hantzsch und Schniter wiesen nun nach, dafs nicht nur *p-Dichlor-p-dibromchinon* und *m-Dichlor-m-dibromchinon* mit einander identisch[4]) sind, sondern auch deren *Derivate*. Es wurde das zu den Versuchen nothwendige *m-Dichlorchinon* nach Faust[5]), das *p-Dichlorchinon* durch zweimal auf einander folgende Behandlung von Chinon mit Salzsäure und vorsichtige Oxydation mit Kaliumdichromat[6]) dargestellt. Die Bromirung war nach einmaligem Behandeln mit Brom nie ganz vollständig. Die resultirenden beiden *Dichlordibromchinone* sind nach Lehmann auch krystallographisch identisch. Das aus dem *p-Chinon* mittelst Zinnchlorür oder *Hydroxylamin* erhaltene *Dichlordibromhydro-*

---

[1]) Ber. 1887, 2279. — [2]) Siehe voriges Referat. — [3]) JB. f. 1885, 1666. — [4]) Auch Nietzki hatte auf die muthmafsliche Identität beider Körper hingewiesen. — [5]) JB. f. 1867, 613 f. — [6]) Vgl. Schniter, diesen JB. S. 1485.

chinon schmolz bei 233°, das aus dem *m-Derivat* bei 232°; nach dem Umkrystallisiren aus Benzol war der Schmelzpunkt constant bei 234° resp. 233,5° (Levy fand 230 resp. 233°). Ebenso verhält es sich mit den *Acetylderivaten*: Schmelzpunkt 269 bis 270° resp. 268 bis 269° (nach Levy 265° resp. 269 bis 270°). Damit fällt also dieser Widerspruch [1]) weg.

Auch S. Salzmann [2]) beschäftigte sich mit der *Frage über die Constitution der Anilsäuren* [3]). Symmetrisches *Tribromphenol* löst sich in der sechsfachen Menge geschmolzener Pyroschwefelsäure beim Erwärmen bis 110 oder 115° im Oelbade auf, unter Schwärzung sowie reichlicher Entwickelung von Schwefelsäure- und Schwefligsäureanhydrid. Es entsteht ein Gemisch von *Bromanilsäure* und *Bromanil*, welches durch Umkrystallisiren aus warmem Alkohol oder heifsem Wasser — Bromanil ist in diesen unlöslich — getrennt wird. Die so erhaltene Bromanilsäure und auch das Bromanil sind nun völlig *identisch* mit den bekannten Körpern. Da sie aber ihrer Bildung nach m-Halogenderivate sein müfsten, hält Salzmann die *chemische Identität* der drei Bromanilsäuren für nicht sicher festgestellt.

S. Levy und K. Jedlička [4]) untersuchten die *Einwirkung von Brom auf Bromanilsäure und Chloranilsäure.* Zunächst wurde bestätigt, dafs der von Stenhouse [5]) durch Einwirkung von Brom auf Bromanilsäure erhaltene Körper $C_6HBr_{11}O$ das bekannte *Perbromaceton* [6]) ist. Wird letzteres in Aether gelöst, und eine ätherische Lösung von *Phenylhydrazin* zugefügt, so scheidet sich unter Stickstoffentwickelung *bromwasserstoffsaures Phenylhydrazin* ab. Schüttelt man mit verdünnter Schwefelsäure aus und treibt, nach dem Abdunsten des Aethers, mit Wasserdämpfen über, so erhält man ein farbloses Oel, welches, mit Chlorcalcium getrocknet und zweimal destillirt, bei 155 bis 156°

---

[1]) Hantzsch erblickt in der Bildungsweise der *Bromanilsäure* aus symmetrischem Tribromphenol keinen Einwurf gegen die Auffassung der Constitution der Anilsäuren als p-Derivate; siehe Salzmann, folgendes Referat. — [2]) Ber. 1887, 1997. — [3]) Siehe die beiden vorigen Referate, sowie Nietzki und Preufser, diesen JB. S. 1484 f. — [4]) Ber. 1887, 2318. — [5]) JB. f. 1870, 524 ff. — [6]) Hantzsch u. Schniter, dieser JB. S. 1343 f.

siedet und mit *Monobrombenzol* identificirt wurde; das daraus dargestellte *p-Monobromnitrobenzol* schmolz bei 125°. — Die Einwirkung von *Brom* auf *Chloranilsäure* verläuft genau nach den Angaben von Stenhouse (l. c.). Der bei der Reaction entstehende *Körper* [1]) vom Schmelzpunkt 79° ist seinen Eigenschaften nach ein *Tetrabromdichloraceton*; aus Eisessig hinterbleibt es in durchsichtigen, stark lichtbrechenden, monosymmetrischen Krystallen. Erhitzt man ein Gemisch dieses Körpers (10 g) mit einer Lösung von *Barythydrat* (8 g) in Wasser ($^1/_2$ Liter), so fällt ein schweres Oel von *Chlorbromoform* (*Monochlordibrommethan* [2]) (6 g) nieder; daneben bilden sich Baryumcarbonat, -bromid und -chlorid. Das Chlorbromoform, eine süfslich riechende, farblose, am Licht gelb werdende Flüssigkeit, siedet zwischen 118 bis 120° (730 mm Druck). Bei — 20° ist es noch nicht fest. Die Dampfdichte entspricht der Molekulargröfse $CHBr_2Cl$. Durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die Lösung des Körpers in wasserfreiem Aether werden blätterige Krystalle von *Dibromchloracetamid*, $C_2H_2Br_2ClON$ [3]), abgeschieden; die letzten Mutterlaugen enthalten *Chlorbromoform.* Aus siedendem Wasser umkrystallisirt, bildet Dibromchloracetamid farblose, farrenkräuterartig gruppirte Prismen. Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, löst es sich leicht in Aether und Chloroform; aus letzterem krystallisirt es in durchsichtigen, quadratischen Täfelchen vom Schmelzpunkt 127° (nach Neumeister 125°). *Phenylhydrazin* zersetzt das *Tetrabromdichloraceton* zu einem Gemenge von Chlor- und Brombenzol. In den Mutterlaugen von der Einwirkung von Brom auf Chloranilsäure und von Brom auf Bromanilsäure, welche Reactionen also in gleicher Richtung verlaufen, konnten *Oxalsäure*, *Chlorbromoform* und *Bromoform* nachgewiesen werden.

J. U. Nef [4]) stellte *Nitranilsäure aus Chloranil* dar. Chloranil reagirt leicht mit Natrium- und Kaliumnitrit, wie auch mit

---

[1]) Stenhouse giebt ihm die Formel $C_6Br_8Cl_3OH$. — [2]) Jacobson und Neumeister, JB. f. 1882, 739. — [3]) Neumeister, JB. f. 1882, 816 ff. — [4]) Ber. 1887, 2027.

Cyankalium. — Setzt man eine heifse, gesättigte Lösung von Chloranil (4 g) in Aceton allmählich unter Umschütteln zu einer auf 80 bis 90° erwärmten, concentrirten, wässerigen Lösung von Natriumnitrit (10 g), so fällt aus der dunkelrothbraun werdenden Flüssigkeit bald ein schweres, gelbes, krystallines Pulver aus, welches durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser die charakteristischen, octaëderähnlichen, dunkelrothen Krystalle des *nitranilsauren Natriums* ergiebt. Mit Kaliumnitrit entsteht das entsprechende *Kaliumsalz*. Letzteres verpufft beim Erhitzen heftiger als das Natriumsalz. Nach W. Muthmann krystallisirt *nitranilsaures Natrium* monosymmetrisch; $a:b:c = 0,9463 : 1 : 0,98489$, $\beta = 87° 51'$. Beobachtete Flächen: positive und negative Hemipyramide. Habitus der Krystalle octaëdrisch, meist aber schuppenförmige Aggregate [1]). Die mikroskopischen Krystalle des *nitranilsauren Kaliums* sind wahrscheinlich monosymmetrisch und meistens nach einer Fläche mit gerader Auslöschung gebildet. Auf dieser zeigen sie schwachen Dichroïsmus, hellgelb, dunkelgelb; durch dieselbe tritt eine Axe aus. Doppelbrechung aufserordentlich stark. Andere Flächen mit schiefer Auslöschung (meistens 37°) sind wohl Prismenflächen. Auf der (meist vorhandenen) Symmetrieebene bildet die Schwingungsrichtung einen Winkel von 42° mit der Prismenkante [2]). Die Axenebene ist parallel der Symmetrieebene. Zur Identificirung wurden ferner dargestellt: Das *Baryumsalz*, dann *Diamidotetraoxybenzol* [3]), *Krokonsäure* [3]) und *Trichinoyl* [3]). — Durch Zusatz einer Lösung von *Chloranil* in Aceton zu einer concentrirten Cyankaliumlösung entstehen, unter lebhafter Reaction, mehrere Producte. Eines derselben, eine farblose, aus Eisessig prachtvoll krystallisirende *Substanz*, $C_6(OH)_2Cl_2(CN)_2$, zeigt in seinen Lösungen eine auffallende, blaugrüne Fluorescenz. — Auch Homolka beobachtete, dafs *Benzochinon*, sowie andere Chinone, mit Cyankalium reagirt unter Bildung fluorescirender *Farbstoffe*.

R. Nietzki und J. Preufser [4]) berichteten *über die Con-*

---

[1]) Nietzki, JB. f. 1877, 647. — [2]) Hantzsch, JB. f. 1886, 1671. — [3]) Nietzki und Benckiser, JB. f. 1885, 1261 f., 1264 f.; f. 1886, 1672 ff. — [4]) Ber. 1887, 797.

stitution des Dinitrohydrochinons und über die Bildung der *Nitranilsäure*. Der durch Oxydation des *Tetraacetyldiamidohydrochinons* [1]) in alkalischer Lösung entstehende *Körper* $C_{10}H_{10}N_2O_4$ ist in der That ein einfaches *Diacetyldiamidochinon*, $C_6H_2(NHC_2H_3O)_2O_2$, denn beim Erwärmen desselben mit einer Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure geht es, unter gleichzeitiger Abspaltung der Acetylgruppen, über in *salzsaures Diamidohydrochinon*. Das Diacetyldiamidochinon ist ferner identisch mit dem von Bamberger [2]) durch Oxydation des *Triacetyltriamidophenols* erhaltenen Körper; beide Substanzen besitzen nämlich dieselbe Krystallform, dieselbe Löslichkeit und schmelzen, nicht ohne Zersetzung, unscharf zwischen 265 bis 270°. Die Lösung des Diacetyldiamidochinons in überschüssigem Alkali färbt sich rasch braun; es ist durch Säuren nicht unverändert aus dieser Lösung abscheidbar. Da das aus der Pikrinsäure dargestellte *Triacetyltriamidophenol* nach der Formel $[-C(OH)_{[1]}=C(NHC_2H_3O)_{[2]}-CH=C(NHC_2H_3O)_{[4]}-CH=C(NHC_2H_3O)_{[6]}-]$ constituirt ist, besitzt das *Diacetyldiamidochinon* die Constitution $[-CO_{[1]}-C(NHC_2H_3O)_{[2]}=CH-CO_{[4]}-CH=C(NHC_2H_3O)_{[6]}-]$, und demnach das *Dinitrohydrochinon* die Constitution $[-C(OH)_{[1]}=C(NO_2)_{[2]}-CH=C(OH)_{[4]}-CH=C(NO_2)_{[6]}-]$. — Die Thatsache, dafs *Dinitrohydrochinon* beim Behandeln mit Salpetersäure [3]) sich leicht in Nitranilsäure (p-Dinitrodioxychinon [4]) verwandelt, wird erklärt durch intermediäre Bildung eines *Tetranitroderivates*, welches zwei in p-Stellung befindliche Nitrogruppen gegen Hydroxyle austauscht.

K. Schniter [5]) besprach *die Darstellung der Chinone und einige Halogenderivate des Toluchinons*. Für die Oxydation des *o-Toluidins* zu *Toluchinon* und damit allgemein für die Darstellung auch anderer *Chinone* modificirte er das Verfahren von Nietzki [6]), insofern Er von der zur Oxydation nöthigen Menge Kaliumdichromats zuerst $^1/_3$, darauf nach 12- bis 24stündigem Stehen die letzten $^2/_3$ zugab, die übrigen Versuchsbedingungen aber beibehielt. In eine Lösung von o-Toluidin (20 g) in Wasser

---

[1]) Nietzki und Preufser, JB. f. 1886, 1670. — [2]) JB. f. 1883, 912 f. — [3]) Nietzki, JB. f. 1877, 647. — [4]) Hantzsch, JB. f. 1886, 1671. — [5]) Ber. 1887, 2282. — [6]) JB. f. 1878, 651.

(600 ccm) und Schwefelsäure (160 g), welche auf 10 bis 15° abgekühlt wird, trägt man innerhalb einer Stunde bei gleicher Temperatur 20 g feinst gepulverten Chromats portionenweise (je 1 g) unter stetem Umrühren ein, läfst über Nacht stehen und fügt dann weitere 33 g Chromats zu. Man verfährt nun weiter, wie Nietzki es angiebt, und erhält so eine Ausbeute von 86 Proc. der Theorie an fast reinem Toluchinon. Eine in gleicher Weise ausgeführte Oxydation des *Anilins* ergab ebenfalls etwa 86 Proc. der theoretischen Menge *Benzochinon*. — *Monochlortoluhydrochinon* [1]), $C_6H_2CH_3Cl(OH)_2$, entsteht bei 24stündigem Stehen des fein pulverisirten *Toluchinons* mit möglichst concentrirter Salzsäure. Man krystallisirt zuerst aus kochendem Ligroïn (unter Rückflufs), hierauf aus Wasser unter Zusatz schwefliger Säure um. Es sind Blättchen oder Nadeln, die gegen 175° unter Zersetzung schmelzen, schwer in Ligroïn, leicht löslich sind in Alkohol, Aether, Chloroform und in heifsem Wasser, wobei sie ziemlich schnell, ebenso an der Luft, sich oxydiren. Der Körper und das entsprechende Chinon ist *nicht* identisch mit den von Claus und Schweitzer [2]) dargestellten Verbindungen. *Monobromtoluhydrochinon*, $C_6H_2CH_3Br(OH)_2$, wird wie das Chlorderivat erhalten, in glänzenden Blättchen, die gegen 160° schmelzen. Bei der Ueberführung dieser Hydrochinone in die Chinone — Destillation mit Eisenchlorid oder Oxydation mittelst des Chromsäuregemisches — werden stets neben den Monokörpern *höher* halogensubstituirte Chinone gebildet, die nicht entfernt werden können. *Monochlortoluchinon*, $C_6H_2CH_3ClO_2$, gelbe Nadeln, löst sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, kaum in kaltem, wenig in heifsem Wasser; es ist nicht unzersetzt sublimirbar, mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. Schmelzpunkt 105°. *Monobromtoluchinon*, $C_6H_2CH_3BrO_2$, krystallisirt aus Alkohol in gelben, breiten Spiefsen vom Schmelzpunkt 105°. *Monochlorbromtoluhydrochinon* [3]), $C_6HCH_3ClBr(OH)_2 . H_2O$, wird dargestellt durch Anlagerung von Bromwasserstoffsäure an *Monochlortoluchinon*. Sein Krystallwasser entweicht beim

[1]) Vgl. Schniter, dieser JB. S. 1496 (Chlor- und Bromthymochinone). — [2]) JB. f. 1886, 1247 f. — [3]) In diesen Verbindungen ist der Name des *zuerst* eingeführten Halogens vorausgestellt.

Liegen an der Luft. Es ist leicht löslich in Aether und Alkohol, langsam in Wasser und Ligroïn, weniger löslich in Benzol und Chloroform; wasserfrei schmilzt es bei 123°. *Monobromchlortoluhydrochinon*, $C_6HCH_3BrCl(OH)_2 . H_2O$, erhalten durch Einwirkung von Salzsäure auf das *Monobromtoluchinon*, krystallisirt aus Ligroïn in Blättchen oder Nadeln, aus heifsem Wasser in langen, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 120 bis 121°. Das Krystallwasser wird, selbst im Vacuum über Schwefelsäure, nicht abgegeben. *Monochlorbromtoluchinon*, $C_6HCH_3ClBrO_2$, derbe Nadeln vom Schmelzpunkt 109 bis 111°, löst sich in Aether, Benzol und Chloroform sehr leicht, in Wasser kaum. *Monobromchlortoluchinon*, $C_6HCH_3BrClO_2$, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 150°. Das oben beschriebene *Monochlortoluchinon* geht durch Anlagerung von *Salzsäure* unter starker Wärmeentwickelung über in ein *Dichlortoluhydrochinon* vom Schmelzpunkt 120 bis 121°, welches mit dem von Southworth[1]), sowie von Claus und Schweitzer[2]) dargestellten identisch ist. Das aus diesem erhaltene *Dichlortoluchinon* war wiederum mit Trichlortoluchinon verunreinigt.

Th. Zincke[3]) setzte in Gemeinschaft mit C. Frölich Seine[4]) *Untersuchungen über β-Naphtochinon* weiter fort. — *Phenylendichloracetylenketon*, C_6H_4=[–CO–CCl=CCl–], wird erhalten bei der Oxydation der *Säure* C_6H_4=[–C(OH, COOH)–CCl=CCl–] mittelst überschüssiger Chromsäure in verdünnter essigsaurer oder auch wässeriger Lösung. Aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirt, bildet es goldgelbe, glänzende, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 89 bis 90° und von eigenthümlichem, chinonartigem Geruch. Mit Wasser- und Alkoholdämpfen ist es leicht flüchtig. Phosphorpentachlorid, Zinnchlorür wirken auf dasselbe nicht ein. Durch Einwirkung von *Chlor* und *Brom* auf das Keton in essigsaurer Lösung entstehen farblose, schön krystallisirende *Verbin-*

---

1) JB. f. 1873, 502. — 2) JB. f. 1886, l. c. — 3) Ber. 1887, 1265. — 4) JB. f. 1886, 1678 f. — Derselbe spricht hier die Vermuthung aus, dafs beim Uebergang der *Rhodizonsäure* in *Krokonsäure* eine obiger Säure analoge *Oxysäure*, [CO–C(OH)–, CO–C(OH)–]=C(OH)–COOH, als Zwischenproduct gebildet wird; vgl. Nietzki, diesen JB. S. 1478.

dungen, welche keinen Chinoncharakter mehr besitzen. Mit *Anilin* geben sie keine gefärbte Verbindung; Alkali löst sie in der Kälte kaum, in der Wärme langsam. Salzsäure scheidet aus der alkalischen Lösung glänzende, flache Nadeln eines neuen Körpers ab. *Phenylendichloracetylenketoxim*, C_6H_4=[–C(NOH)–CCl =CCl–], bildet sich rasch, wenn das Dichlorketon in wässerig-alkoholischer Lösung mit salzsaurem *Hydroxylamin* erwärmt wird. Es sind lange, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 120°, die sich in Alkohol und Eisessig beim Erwärmen leicht lösen. Alkali löst die Verbindung unverändert auf. Das *Methylaminderivat*, $C_6H_4C_3Cl$–O –NHCH_3, scheidet sich aus einer Lösung des Dichlorketons in Alkohol und Methylamin in langen, dunkelrothen Nadeln ab, vom Schmelzpunkt 195°. Heifser Alkohol oder Eisessig löst leicht, Benzol schwer. Salzsäure führt es rasch in das *Oxyderivat* (siehe weiter unten) über, indem der Aminrest durch Hydroxyl ersetzt wird; in derselben Weise wirkt Alkali beim Erwärmen. Das *Dimethylaminderivat*, $C_6H_4C_3Cl$–O–N$(CH_3)_2$, analog dem Monoderivat dargestellt, ist tiefroth gefärbt und tritt beim Krystallisiren aus Alkohol zunächst auf in Form langer Nadeln, die beim Stehen in dicke, fast quadratische Tafeln sich verwandeln. Der Schmelzpunkt beider Formen ist 140°. Es löst sich farblos in mäfsig verdünnter Salzsäure und giebt ein gelbes, krystallines *Platindoppelsalz*, $(C_{11}H_{10}ClON.HCl)_2.PtCl_4$; läfst man die salzsaure Lösung auch nur kurze Zeit stehen, so scheidet sich das weifse Oxyderivat ab; fast ebenso rasch wirkt Alkali. Das *Anilinderivat*, $C_6H_4C_3Cl$–O–NHC_6H_5, kann in alkoholischer oder essigsaurer Lösung dargestellt werden und ist schwerer löslich als die Methylamidoderivate. Es sind intensiv rothe, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 203 bis 204°. Alkali löst sie beim Erwärmen mit rother Farbe, ohne Zersetzung; nach längerem Kochen enthält aber die rothe Lösung das Alkalisalz des *Oxyderivates*. Leichter findet diese Zersetzung statt beim Kochen mit Salzsäure in verdünnt-alkoholischer Lösung. *Phenylenchloroxyacetylenketon*, $C_6H_4C_3Cl$–O–OH, am besten erhalten aus der Methylaminverbindung, krystallisirt aus verdünntem, mit Salzsäure angesäuertem Alkohol in weifsen, atlasglänzenden, breiten Blättchen, aus Benzol in compacten,

kleinen Krystallen vom Schmelzpunkt 114°. Beim Umkrystallisiren, besonders bei Anwendung von Essigsäure, tritt leicht Uebergang in eine bedeutend höher schmelzende *Verbindung* ein, welche nicht mehr in Alkali löslich ist. Das Oxyderivat löst sich mit rother Farbe in Alkalien, Ammoniak und Barytwasser; es ist durch Säuren abscheidbar. Durch Erwärmen mit *Anilin* in essigsaurer oder alkoholischer Lösung wird es in das oben beschriebene *Anilinderivat* übergeführt. Das Chlor kann aus dem Oxyderivat, selbst durch Schmelzen mit Alkali, nicht entfernt werden. Phosphorpentachlorid regenerirt nicht das *ursprüngliche* Keton, sondern verwandelt das Oxyderivat in eine *Verbindung*, die aus verdünntem Alkohol in breiten, glänzenden, kaum gefärbten Blättchen, welche anscheinend 1 Mol. Wasser enthalten, krystallisirt; Schmelzpunkt 124 bis 125°. Alkali löst sie beim Erwärmen unter Zersetzung. Giebt man dieser Verbindung die *Formel* $C_6H_4=[-CCl-CO-CCl-]$, so folgt für das Oxyderivat die *Constitution* $C_6H_4=[-C(OH)-CO-CCl-]$. Aufserdem kann man das Phenylendichloracetylenketon als *Dichlorindonaphtenketon*, die anfangs erwähnte Säure $C_{10}H_6Cl_2O_3$ aber als *Indonaphtenoxycarbonsäure* [1]) auffassen.

Eine Mittheilung von C. Frölich [2]) über *Halogenderivate des β-Naphtochinons und deren Verhalten gegen Alkali* ist schon zum gröfsten Theil veröffentlicht [3]). Folgendes ist nachzutragen: Wird die *Phenylendichloracetylenglycolsäure* (*Indonaphtenoxycarbonsäure*) in essigsaurer Lösung mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entsteht, unter reichlicher Entwickelung von Salzsäuregas, *Glycidsäure*, $C_6H_4(C_3ClO)COOH$, gelbrothe, kleine Krystalle vom Schmelzpunkt 224 bis 226°, leicht löslich in heifsem Eisessig, weniger leicht in Alkohol. Der *Methyläther* obiger *Oxysäure* [4]), sowie dessen *Acetylderivat* ergeben bei analoger Behandlung die gleiche gelbrothe Verbindung. Dieselbe löst sich unverändert

---

1) Vgl. v. Baeyer und Perkin, Hydroïndonaphtenderivate, JB. f. 1884, 552 ff. — 2) Inaugural-Dissertation, Marburg 1887. — 3) Zincke, JB. f. 1886, 1678 f. und voriges Referat. — 4) $C_{10}H_5Cl_2O_2(OCH_3)$, JB. f. 1886, 1679.

in Alkalien und Alkalicarbonaten; sie ist eine starke Säure. Der *Aethyläther der Glycidsäure*, $C_6H_4(C_3ClO)COOC_2H_5$, wird dargestellt durch Erwärmen der alkoholischen Lösung der Säure mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung. Es bildet gelbe, lange, compacte, bei 99 bis 100° schmelzende, in Alkohol und Eisessig leicht lösliche Nadeln. Beim Erwärmen der *Glycidsäure* in alkoholischer Lösung mit salzsaurem *Hydroxylamin* entsteht ein dunkelbraunes *Oxim* vom Schmelzpunkt 257°. Das *Oxim des Aethyläthers der Glycidsäure*, feine, gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 188°, löst sich leicht in heifsem Alkohol und Eisessig. Beide Oxime sind in Alkalien löslich, auch in der Wärme ohne Zersetzung.

Th. Zincke und C. Frölich[1]) haben Ihre (S. 1487) *Untersuchungen über β-Naphtochinon* fortgesetzt. — *Phenylentetrachloräthylenketon*, C_6H_4=[–CO–CCl_2–CCl_2–], und *Phenylendibromdichloräthylenketon*, C_6H_4=[–CO–CClBr–CClBr–], also Tetrahalogenderivate eines *Hydrindonaphtenketons*, bilden sich bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf das Dichlorketon in essigsaurer Lösung (s. S. 1487 f.). Das *Tetrachlorderivat* ist ziemlich beständig und wird durch schweflige Säure nicht verändert. Es ist unzersetzt flüchtig, macht aus Jodkalium kein Jod frei und wird durch Zinnchlorür in das *Dichlorketon* zurückverwandelt. Das *Dibromdichlorderivat* ist weniger beständig. Es zersetzt sich beim Erhitzen unter Abgabe von Brom. Schweflige Säure führt es in das *Dichlorketon* über. Aus Jodkalium macht es Jod frei. Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin liefern beide Derivate das oben beschriebene *Oxim des Dichlorketons*. Das Tetrachlorketon (*Tetrachlorhydrindonaphtenketon*), grofse, farblose, durchsichtige, monokline Krystalle oder dicke, weifse, gestreifte Nadeln, schmilzt zwischen 107 bis 108°, das Dibromdichlorketon (*Dichlordibromhydrindonaphtenketon*), in der Form der Krystalle dem Chlorderivat gleichend, aber, in Folge seiner Zersetzlichkeit, leicht einen Stich ins Gelbliche annehmend, schmilzt beim raschen Erhitzen zwischen 125 bis 126°; nach dem Erstarren

[1]) Ber. 1887, 2053.

liegt der Schmelzpunkt bei 113 bis 114°, ebenso bei langsamem Erhitzen. Wird letzteres Derivat in alkoholischer Lösung mit Anilin erhitzt, so tritt bald Rothfärbung in Folge der Bildung des *Anilids des Dichlorketons* ein. Erwärmt man vorsichtig das Tetrachlorketon mit verdünnter Natronlauge (vergl. S. 1488) unter Zusatz von etwas Alkohol, oder fügt man die warme, alkoholische Lösung des Tetrachlorketons zur kalten Lauge, so scheidet ein Säurezusatz aus der fast farblosen Flüssigkeit *o-Trichlorvinylbenzoësäure*, $C_6H_4=[-CCl=CCl_2, -COOH]$, ab. Diese bildet farblose Nadeln oder gestreckte Blättchen vom Schmelzpunkt 163°, ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich und unzersetzt sublimirbar. Der *Methyläther*, $C_6H_4(C_2Cl_3)COOCH_3$, erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure, krystallisirt in grofsen, farblosen, anscheinend monoklinen Tafeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 68°. Die Trichlorvinylbenzoësäure vermag nicht Chlor oder Brom wieder zu addiren; Natriumamalgam verwandelt sie in *o-Aethylbenzoësäure*. — *o-Dichlorbromvinylbenzoësäure*, $C_6H_4=[-CCl=CClBr, -COOH]$, aus dem Dibromdichlorketon dargestellt, bildet farblose, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 173 bis 174°. Der *Methyläther*, $C_6H_4(C_2Cl_2Br)COOCH_3$, in denselben Formen wie die analoge Verbindung krystallisirend, schmilzt bei 82°. Chlor- und Bromaddition ist auch bei dieser Säure nicht gelungen; Natriumamalgam reducirt sie leicht zu *o-Aethylbenzoësäure*, $C_6H_4=[-C_2H_5, -COOH]$. Nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bildet sie feine, flache, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 68° (Gabriel[1]) fand 62°). — Auch ein *Tetrachlorid* aus *o-Amidonaphtol*, $C_6H_4=[-CO-CO-CCl_2-CCl_2-]$, giebt, wie die eben beschriebenen *Tetrahalogenderivate*, die Hydroxylaminreaction nicht, weshalb die letzteren keine Halogenoxylverbindungen sein können. Einem von Claus[2]) aus *α-Dichlornaphtochinon* dargestellten *Additionsproduct* wird die *Constitution* $C_6H_4=[-CO-CCl_2-CCl_2-CO-]$ zugeschrieben.

Dieselben[3]) haben Ihre *Untersuchungen über β-Naphtochinon*

---

[1]) JB. f. 1877, 663. — [2]) JB. f. 1886, 1677 f. — [3]) Ber. 1887, 2890.

zum Abschlufs gebracht. — *Trichlordiketohydronaphtalinhydrat*, C_6H_4=[-CO-CO-CCl_2-CHCl-].2 H_2O. In eine Lösung von *β-Naphtochinon* in der 10- bis 12fachen Menge Eisessig wird so lange Chlor eingeleitet, bis die Flüssigkeit gelb geworden und freies Chlor enthält. Nach ein- bis zweitägigem Stehen unter Verschlufs, wobei der Geruch nach Chlor noch nicht verschwinden darf, fällt Wasserzusatz das Trichlorid in dicken, weifsen Nadeln. Es löst sich in Alkohol, Eisessig, Aether, Benzin und bildet grofse, glänzende, farblose, anscheinend monokline Krystalle, welche bei 112° schmelzen und dabei Wasser verlieren. Bei 180° tritt Rothfärbung ein, indem *Dichlor-β-naphtochinon* entsteht. Bei 100° hinterbleibt das *wasserfreie* Trichlorid als zähe, gelbliche Masse, welche aus Benzollösung stark gefärbte Krystalle von anderem Schmelzpunkt (gegen 128°) und anderen Formen, als das wasserhaltige Trichlorid, lieferte. *Acetylchlorid* und *Acetanhydrid* verändern das Trichlorid nicht. Salzsaures *Hydroxylamin* wirkt weder in alkoholischer, noch essigsaurer Lösung ein. *Methylamin* läfst beim Erwärmen in alkoholischer Lösung den *Körper* C_6H_4 =[-CO-C(OH)=CCl-C(NCH_3)-] entstehen, intensiv rothe, metallglänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 200°, welche ohne Veränderung in Alkali löslich sind. Der Körper verdankt seine Bildung dem zuerst entstandenen *Dichlor-β-naphtochinon*, denn er kann auch aus letzterem direct erhalten werden; nebenbei werden noch zwei farblose *Verbindungen* vom Schmelzpunkt 237° resp. 160° gebildet, die näher zu untersuchen sind. *Anilin* reagirt unter Bildung einer kleinen Menge des aus *Dichlor-β-naphtochinon* entstehenden *Anilids*. Gegen *Zinnchlorür* verhält sich das Trichlorid so, dafs, unter Abspaltung von 2 Atomen Chlor, gleichzeitig Reduction eintritt. — *Trichloräthylenphenylenglycolsäure* (*Trichloroxyhydrindonaphtencarbonsäure*), C_6H_4=[-C(OH)COOH -CCl_2-CHCl-], wird gebildet beim Lösen des *Trichlorketons* in kalter Natronlauge oder Sodalösung. Durch Ansäuern wird der Körper ölförmig abgeschieden; er konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Der *Methyläther*, C_6H_4=[-C(OH)COOCH_3 -CCl_2-CHCl-], krystallisirt in farblosen, glänzenden, monoklinen Krystallen vom Schmelzpunkt 150°. Mit Acetylchlorid auf 100°

erhitzt, geht er in die *Acetylverbindung*, kleine, bei 114 bis 116° schmelzende Nadeln, über. — *Phenylentrichloräthylenketon* (*Trichlorketohydrindonaphten*), $C_6H_4=[-CO-CCl_2-CHCl-]$, wird erhalten durch Oxydation der eben erwähnten Oxysäure mit verdünnter Chromsäure; oder man oxydirt die mit Essigsäure angesäuerte, alkalische Lösung des Trichlorketons. Das neue Keton bildet, nach dem Behandeln mit Sodalösung und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Holzgeist, dicke, zugespitzte, kaum gefärbte Nadeln oder Prismen, von eigenthümlichem, benzophenonartigem Geruch und schmilzt zwischen 58 bis 59°. Mit Wasserdämpfen ist es langsam flüchtig, in den gewöhnlichen Lösungmitteln leicht löslich. Mit salzsaurem *Hydroxylamin* reagirt es nicht. *Methylamin* führt es über in das oben (S. 1488) beschriebene Derivat des *Phenylendichloracetylenketons*. Chlor wirkt nicht auf das Keton ein. Von kohlensaurem Natrium wird dasselbe nicht gelöst; Aetznatron dagegen löst leicht, unter Bildung von *o-Dichlorvinylbenzoësäure*, $C_6H_4(C_2HCl_2)COOH$, lange, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 120 bis 121°. Mit Natriumamalgam entsteht aus dieser Säure *o-Aethylbenzoësäure* (Schmelzpunkt 68°). Der *Methyläther*, $C_6H_4(C_2HCl_2)COOCH_3$, krystallisirt in dicken Nadeln oder prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 47°.

A. Bernthsen und A. Semper [1]) berichteten *über die Constitution des Juglons und seine Synthese aus Naphtalin.* Die früher [2]) gefundene Constitution des Juglons, als ein *α-Oxynaphtochinon*, $C_{10}H_5(O_2)''OH_{[\alpha]}$, fand eine erneute Bestätigung durch die Ueberführung des ersteren in *α-Oxyphtalsäure*. Wird fein zerriebenes Juglon in überschüssiges, mit Alkali versetztes Wasserstoffsuperoxyd eingetragen, die entstandene braune, humusartige Masse von der dunklen Lösung, nach einigem Stehen und schwachem Ansäuern mit Schwefelsäure, filtrirt, etwas eingedampft, stark angesäuert und mit Aether extrahirt, so erhält man schöne, farblose Nadeln von *saurem α-oxyphtalsaurem Kalium*, sobald der Destillationsrückstand zur Hälfte mit Kali genau neutralisirt und

[1]) Ber. 1887, 934. — [2]) Mylius, JB. f. 1884, 1448 f.; Bernthsen und Semper, JB. f. 1885, 1671 ff.; f. 1886, 1680 f.

das aus der concentrirten Lösung durch Alkohol gefällte Salz umkrystallisirt wird. Zum Vergleich wurde das Salz auch aus der *α-Amidophtalsäure* dargestellt, wobei die früher [1]) angegebene Methode vereinfacht wurde. Die Lösung des *Zinkacetat-Doppelsalzes* der letzteren in verdünnter Schwefelsäure wird mit der nöthigen Menge Natriumnitrit diazotirt und, nach dem Aufkochen, mit einer der verwendeten Schwefelsäure äquivalenten Menge kohlensauren Kalks versetzt. Die colirte Flüssigkeit nebst Waschwasser wird concentrirt, mit Aether ausgezogen, und der Destillationsrückstand wie oben behandelt. — Zur *Synthese* des Juglons wurde zunächst versucht, von den Nitroderivaten des Laurent-schen *Dichlor-α-naphtochinons* (Schmelzpunkt 189⁰) oder dessen Hydroderivats und des *Diacetyldichlornaphtohydrochinons* (Schmelzpunkt 236⁰) auszugehen, aber diese Körper konnten selbst bei Anwendung heifser, rauchender Salpetersäure nicht nitrirt werden. Dagegen führte zum Ziel die Oxydation des *α_1-α_3-Dioxynaphtalins.* Dieses wird dargestellt [2]), indem man eine Lösung von *Naphtalin* in Schwefelkohlenstoff in die doppelte Menge *Sulfuryloxychlorid*, $SO_3.HCl$ [3]), eintropfen läfst, bis zur Verflüchtigung des Schwefelkohlenstoffs erwärmt, den Rückstand in viel Wasser auflöst, nach dem Behandeln mit Bleicarbonat die filtrirte Lösung eindampft, den mit Alkohol ausgekochten Abdampfungsrückstand mit Sodalösung zersetzt und das so erhaltene, in Blättchen krystallisirende *naphtalindisulfosaure Natrium* (je 50 g) der Kalischmelze (120 bis 130 g Aetzkali, unter Zusatz von 10 ccm Wasser) unterwirft. Die bei 300⁰ resultirende, rostgelbe Schmelze wird noch warm in mäfsig verdünnte, kalte, überschüssige Salzsäure eingetragen, wodurch sich das Phenol als voluminöse, krystalline Masse abscheidet. Das Dioxynaphtalin löst sich in Alkohol oder Eisessig in der Wärme reichlich, in der Kälte mäfsig, in Aether und Aceton leicht unter Bräunung (Zersetzung?), schwer in Wasser, fast gar nicht in Benzol, Chloroform und Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt höher als 220⁰. Silbernitrat wird davon schon in

---

[1]) JB. f. 1886, l. c. — [2]) Nach Armstrong, Privatmittheilung. — [3]) Von Kahlbaum bezogen.

der Kälte reducirt. Seine schön krystallisirende *Diacetylverbindung* $C_{10}H_6(OC_2H_3O)_2$ schmilzt bei 159 bis 160°. Wird nun das Dioxynaphtalin (1 Thl.), sehr fein zerrieben und in Wasser aufgeschlämmt, mit einem grofsen Ueberschusse von Chromsäuremischung (8 Thle. Kaliumdichromat, 10 Thle. Schwefelsäure, 100 ccm Wasser) versetzt, nach 24stündigem Stehen der braune Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, mit Aether ausgekocht und der Destillationsrückstand aus wenig Chloroform, nach Ausfällung dunkler Beimengungen durch Petroläther, umkrystallisirt, so scheiden sich die schönen, braunrothen Nadeln des *Juglons* ab. 5 g Dioxynaphtalin geben 1,5 bis 2 g krystallisirtes Juglon. Dasselbe ist vollkommen identisch mit dem aus Nufsschalen dargestellten Körper. Es sublimirt in gelbrothen, federartigen Nadeln. In sehr verdünnter Natronlauge oder Ammoniak löst es sich mit der charakteristischen, purpurnen, bald braun werdenden Färbung, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv blutrother Farbe. Es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Es ist in Chloroform sehr leicht, in Alkohol leicht, in Aether weniger, in Ligroïn wenig löslich. Die concentrirte, alkoholische Lösung (aus derselben krystallisirt es in granatrothen Nadeln) färbt sich mit *Kupferacetatlösung* roth, unter Abscheidung kleiner Krystalle von *Juglonkupfer*, $(C_{10}H_5O_3)_2Cu$. Die alkoholische Lösung wird durch alkoholisches Kali schön roth gefärbt [1]). Das synthetische *Acetyljuglon* ist gleichfalls mit dem aus dem Nufsschalen-Juglon erhaltenen identisch. Es krystallisirt in gelben, breiten Nadeln und löst sich in verdünntem Alkali purpurfarben. Seine alkoholische Lösung wird durch alkoholisches Kali tief *grün* gefärbt, zum Unterschied von Juglon, welches eine *rothe* Färbung giebt. Beim Erhitzen sintert es bei 152° zusammen und schmilzt bei 154° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit; der Schmelzpunkt des reinen Acetyljuglons liegt bei 154 bis 155°. Wird *Diacetyldioxynaphtalin* (s. oben) mit reichlichem Ueberschufs von

---

[1]) Nach Armstrong und Wynne nimmt die alkalische Lösung des *γ-Dioxynaphtalins* beim Erwärmen eine der Permanganatlösung ähnliche Farbe an, die rasch schmutzigbraun wird.

Chromsäure oxydirt, so entsteht in gleicher Weise Acetyljuglon, $C_{10}H_5O_2(OC_2H_3O)$. Synthetisches *Jugloxim*, genau nach der früheren Vorschrift[1]) dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rothen, glänzenden Nadeln, aus Eisessig in braunrothen Prismen. Concentrirte Schwefelsäure löst es blutroth, verdünnte Natronlauge ebenfalls; der Schmelzpunkt ist 188,5 bis 190° (reines Jugloxim schmilzt bei 187,5 bis 188,5°). — Das *Juglon* ist somit ein *α-Oxy-α-naphtochinon*, das bisher bekannte *Oxynaphtochinon* (*Naphtalinsäure*) ein *β-Oxy-α-naphtochinon* und das *Hydrojuglon* ein *$α_1$-$α_2$-$α_3$-Trioxynaphtalin.* — Bernthsen und Semper geben noch eine tabellarische Uebersicht der Eigenschaften des Juglons und des β-Oxy-α-naphtochinons. — Die Synthese des Juglons liefert einen weiteren Beweis für die Zugehörigkeit des *γ-Dioxynaphtalins* zur $α_1$-$α_3$- (resp. $α_1$-$α_4$-) Reihe.

K. Schniter[2]) untersuchte *die isomeren Chlor- und Bromthymochinone*[3]). — *α-Monochlorthymohydrochinon*, $[-C(OH)_{[1]}=C(C_3H_7)-CH_{[β]}=C(OH)_{[4]}-C(CH_3)=CCl_{[α]}-]$, dargestellt durch Eintragen pulverisirten *Thymochinons* in bei 0° gesättigte Salzsäure unter Abkühlung, bildet lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 70°, leicht löslich in Alkohol und Aether, kaum in Wasser, schwierig in Ligroïn. — *α-Monochlorthymochinon*, $[-CO_{[1]}-C(C_3H_7)=CH_{[β]}-CO_{[4]}-C(CH_3)=CCl_{[α]}-]$, geht bei der Destillation des Hydrochinons mit Eisenchloridlösung als gelbliches, bewegliches Oel über. Es ist mit Wasserdampf leicht flüchtig, siedet nicht unzersetzt, löst sich leicht in Alkohol sowie Aether und liefert mit Salzsäure und Eisenchlorid *Dichlorthymochinon*. — *β-Monobromthymohydrochinon*, $[-C(OH)_{[1]}=C(C_3H_7)-CBr_{[β]}=C(OH)_{[4]}-C(CH_3)=CH_{[α]}-]$, analog dem Monochlorderivat erhalten, bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 53°. — *β-Monobromthymochinon*, $[-CO_{[1]}-C(C_3H_7)=CBr_{[β]}-CO_{[4]}-C(CH_3)=CH_{[α]}-]$, gleichfalls analog dem Monochlorderivat dargestellt, prachtvoll glänzende, gelbe Blätter, schmilzt bei 45°. — *α-Monochlor-β-mono-*

[1]) JB. f. 1885, l. c. — [2]) Ber. 1887, 1316. — [3]) Vgl. Carstanjen, JB. f. 1871, 537.

bromthymohydrochinon, [$-C(OH)_{[1]}=C(C_3H_7)-CBr_{[\beta]}=C(OH)_{[4]}$ $-C(CH_3)=CCl_{[\alpha]}-$], entsteht sowohl aus der α-Chlorverbindung mittelst *Bromwasserstoff*, als auch aus dem β-Bromderivat mittelst *Chlorwasserstoff*; doch ist die Gewinnung aus dem Chinon vorzuziehen. Wasser fällt es aus alkoholischer Lösung in Nadeln vom Schmelzpunkt 63°. — *α-Monochlor-β-monobromthymochinon*, [$-CO_{[1]}-C(C_3H_7)=CBr_{[\beta]}-CO_{[4]}-C(CH_3)=CCl_{[\alpha]}-$], resultirt bei der Destillation des Hydrochinons mit Eisenchlorid, am bequemsten bei vorsichtiger Bromirung des α-Monochlorchinons. Aus siedendem Alkohol krystallisirt es in goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 87°. Schweflige Säure regenerirt nicht das Hydrochinon, wohl aber *Hydroxylamin* [1]). — Durch Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung des *β-Monobromthymochinons* unter guter Kühlung bis zur Sättigung erhält man das dem α-Derivat isomere *β-Monochlorthymochinon*, [$-CO_{[1]}-C(C_3H_7)=CCl_{[\beta]}-CO_{[4]}-C(CH_3)$ $=CH_{[\alpha]}-$], eine ölige Flüssigkeit, die durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt wird. Mittelst Hydroxylamin entsteht daraus das *β-Monochlorthymohydrochinon*, [$-C(OH)_{[1]}=C(C_3H_7)-CCl_{[\beta]}$ $=C(OH)_{[4]}-C(CH_3)=CH_{[\alpha]}-$], ebenfalls ein Oel, und, nach den Vorschriften für die Gewinnung des obigen Chlorbromthymochinons, das diesem isomere *β-Monochlor-α-monobromthymochinon*, [$-CO_{[1]}$ $-C(C_3H_7)=CCl_{[\beta]}-CO_{[4]}-C(CH_3)=CBr_{[\alpha]}-$], gelbe Blätter vom Schmelzpunkt 78°. Hydroxylamin führt letzteres über in ein mit dem oben beschriebenen isomeres *β-Monochlor-α-monobromthymohydrochinon*, [$-C(OH)_{[1]}=C(C_3H_7)-CCl_{[\beta]}=C(OH)_{[4]}-C(CH_3)$ $=CBr_{[\alpha]}-$], vom Schmelzpunkt 56°.

Säuren der Fettreihe.

W. H. Perkin jun. [2]) hat die Resultate Seiner Untersuchungen über die *synthetische Bildung geschlossener Kohlenstoff-*

---

1) Goldschmidt und Schmidt, JB. f. 1884, 969. — 2) Chem. Soc. J. 51, 1, 228, 240, 702, 745, 849, 853; Monit. scientif. [4] 1, 562, 673.

ketten, und zwar wesentlich von *Fettsäuren*, worüber zahlreiche Veröffentlichungen schon früher von Ihm (siehe die weiter unten angeführten Citate) erschienen sind, zusammengefafst. Er beschrieb zunächst ausführlicher die Derivate des Tetramethylens. *Tetramethylendicarbonsäure-Aethyläther*, (1, 1)$C_3H_6=C(COOC_2H_5)_2$ [1], wird wie folgt dargestellt: In eine erkaltete Auflösung von 14,5 g Natrium in etwa 160 g absoluten Alkohols giefst man langsam unter Umschütteln und guter Kühlung eine Mischung von 100 g Malonsäureäther und 64 g Trimethylenbromid. Der zuerst ausfallende Natriummalonsäureäther verschwindet beim Erwärmen bald; es scheidet sich unter Steigen der Temperatur, event. bis zum Kochen, Bromnatrium ab; ist die Reaction beim Erkalten der Masse noch nicht vollendet, so erwärmt man gelinde. Schliefslich wird die Flüssigkeit in das zwei- bis dreifache Volum gesättigter Kochsalzlösung gegossen, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und das daraus hinterbleibende farblose Oel mit Wasserdampf destillirt. Tetramethylendicarbonsäure- und Malonsäureäther gehen über, im Rückstande findet sich als dickes Oel *Pentantetracarbonsäure-Aethyläther* [2]). Das Destillat schüttelt man zwei- bis dreimal mit Aether, behandelt und trocknet die ätherische Lösung wie üblich. Bei fractionirter Destillation des Aetherrückstandes (110 g) geht unterhalb 175° wenig Trimethylenbromid über; der zwischen 190 und 240° siedende Antheil (60 g) ist nochmals sorgfältig zu rectificiren. Ausbeute 26 bis 28 g fast reinen, unter 720 mm Druck zwischen 218 bis 223° übergehenden Aethers, bei Verarbeitung gröfserer Mengen event. 30 bis 34 g, aus 1000 g Malonsäureäther; Abänderung der Verhältnisse scheint dieselbe nicht erheblich zu beeinflussen. Perkin versuchte auch dadurch eine bessere Ausbeute an Tetramethylendicarbonsäureäther zu erzielen, dafs Er statt des Trimethylenbromids *Trimethylenjodür* auf *Natriummalonsäure-Aethyläther* einwirken liefs. Die Reingewinnung des Aethers wurde bei diesem Verfahren durch den Umstand erschwert, dafs der Siedepunkt desselben demjenigen des Jodids sehr nahe liegt. Die Darstellung des

---

[1]) JB. f. 1883, 1017; f. 1885, 1419. — [2]) JB. f. 1885, 1419.

Trimethylenjodürs ist schon früher [1]) beschrieben worden; nach neueren Angaben Perkin's kocht man zu diesem Zwecke 50 g reinen Trimethylenbromürs mit 100 g Alkohol und 90 bis 100 g fein gepulvertem Jodkalium etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade und verarbeitet das Reactionsgemisch wie früher angegeben. — Der reine *Tetramethylendicarbonsäure-Aethyläther* (1, 1) siedet unter 720 mm Druck zwischen 220 bis 221°; er bildet eine farblose, bewegliche, schwach nach Campher riechende Flüssigkeit, die von Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen wird; beim Kochen damit entwickeln sich unter Entfärbung Ströme von Bromwasserstoff. Das spec. Gewicht beträgt, nach Perkin sen., bezogen auf Wasser gleicher Temperatur, bei 9° 1,05328, bei 15° 1,04817, bei 25° 1,04051, die specifische magnetische Rotation bei der Temperatur 18,9° 0,9346, die magnetische Molekularrotation 9,940. Die Brechungsverhältnisse sind nach den Angaben von Gladstone folgende:

t	spec. Gew.	μ_A	μ_D	μ_H
26°	1,0383	1,4353	1,4330	1,4477

Refractionsäquivalent A beobachtet: 82,46, berechnet: 83,2. Dispersionsäquivalent $H - A$ beobachtet: 3,76, berechnet: 3,78. Zur Gewinnung der *Tetramethylendicarbonsäure*, (1, 1) $C_3H_6 = C(COOH)_2$ [2]), verfährt Perkin jun. jetzt wie folgt: Zu 80 g annähernd reinem Tetramethylendicarbonsäureäther, gelöst im gleichen Volum Alkohol, fügt Er langsam mäfsig starkes, alkoholisches Kali, 50 bis 60 g KOH enthaltend, erhitzt, nachdem die erste heftige Reaction beendigt, fünf Stunden auf dem Wasserbade, dampft die Masse fast zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und entfernt den Rest des Alkohols durch Eindampfen. Die concentrirte Lösung des Kalisalzes schüttelt Er nach dem Ansäuern mindestens zehnmal mit reinem Aether und trocknet den ätherischen Auszug mittelst Chlorcalcium. Den aus dem-

---

[1]) JB. f. 1885, 725. — [2]) JB. f. 1883, 1017; f. 1885, 1317, 1392.

selben hinterbliebenen krystallinischen Kuchen befreit Er nach dem Pulvern auf porösem Thon von öligen Verunreinigungen, löst in wenig warmem Aether und krystallisirt nochmals um. Die prächtig durchsichtigen Krystalle der *Tetramethylendicarbonsäure* (1,1) schmelzen bei ziemlich raschem Erhitzen zwischen 154 bis 156°, bei langsamem Erwärmen in niedrigerer Temperatur zersetzen sie sich unter Abgabe von Kohlensäure. Die Säure löst sich mäfsig leicht in Aether, Chloroform, Benzol und nur wenig in leichtem Petroläther. Aus wässeriger Lösung kommt sie beim Verdunsten über Schwefelsäure in dicken Prismen; die schönsten Krystalle wurden durch freiwilliges Verdunsten einer gröfseren Menge concentrirter, ätherischer Lösung erhalten. — Haushofer macht bezüglich der tafelförmigen Krystalle folgende Angaben: Krystallsystem: monoklin; $a : b : c = 1,0324 : 1 : 1,1354$; $\beta = 88^{\circ}58'$. Combinationen: $0P = (001)$, $-7P = (771)$, $7P = (77\bar{1})$, $\infty \mathfrak{P} \infty = (010)$, $\mathfrak{P} \infty = (011)$, $\frac{1}{2} \mathfrak{P} \infty = (012)$. Spaltbarkeit völlig conform der Symmetrieebene b, auf der Ebene b bildet die Auslöschungsrichtung (bei gekreuzten Nicols) mit der Kante bc einen Winkel von 38° (siehe Originalabhandlung). — Brom wirkt in Chloroformlösung auf die Säure selbst bei wochenlangem Stehen nicht ein, ebensowenig Bromwasserstoff. Das *Ammoniumsalz* der Säure bildet lange, farblose, sehr leicht lösliche Nadeln [1]; auf Zusatz von *Silbernitrat* zur Lösung desselben fällt erst ein lösliches *saures Salz*, dann bei einem Ueberschufs das *neutrale Salz*. Das *neutrale Kupfersalz* scheidet sich erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade in prächtigen blauen, wahrscheinlich monoklinen Nadeln ab, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 150° wasserfrei sind. Das *Bleisalz*, nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum gleich dem vorigen zusammengesetzt, fällt als weifser, amorpher, bei kräftigem Schütteln krystallinisch werdender Niederschlag, der bei 150° kein Wasser mehr enthält. Er löst sich fast nicht in kaltem und sehr wenig in heifsem Wasser; bei langsamem Abkühlen bilden sich vierseitige Prismen. Das ebenfalls nur wenig in

---

[1]) JB. f. 1883, 1017.

Wasser lösliche *neutrale Baryumsalz* enthält, über Schwefelsäure getrocknet, 1 Mol. Wasser; zwischen 150 bis 160° getrocknet, ist es wasserfrei. Das anscheinend amorphe Salz besteht aus zarten, mikroskopischen Nadeln. Wie Perkin schon früher [1]) mitgetheilt, entsteht beim Erhitzen der Dicarbonsäure im Oelbade auf 210 bis 220° unter Kohlensäureentwickelung die *Tetramethylenmonocarbonsäure*, $(C_3H_6)=CH(COOH)$. Dieselbe, ein farbloses, bei 0° nicht erstarrendes Oel, siedet, wiederholt destillirt, unter 720 mm Druck constant bei 191°. Ihr durchdringender, äufserst unangenehmer Geruch erinnert etwas an Buttersäure. Perkin sen. fand für das specifische Gewicht folgende Werthe, bezogen auf Wasser gleicher Temperatur: bei 15° 1,05480, bei 20° 1,05116, bei 25° 1,04761. Bei 18° beträgt die specifische magnetische Rotation 0,9565, die magnetische Molekularrotation 5,048 im Mittel. Die von Gladstone ausgeführte optische Untersuchung lieferte folgende Werthe:

t	spec. Gew.	μ_A	μ_D	μ_H
25,5	1,046	1,4351	1,4403	1,4561

Refractionsäquivalens A berechnet 41,60; gefunden 41,60. Dispersionsäquivalent $H - A$ berechnet 1,89; gefunden 2. Bei der *Oxydation* mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht Oxalsäure. Brom greift die in Chloroform gelöste Säure bei gewöhnlicher Temperatur, selbst in directem Sonnenlicht, nicht an, auch bei zweistündigem Erhitzen auf 100° wird nur wenig Bromwasserstoff entwickelt, bei fünfstündigem Erwärmen auf 150° entsteht eine noch nicht näher untersuchte, gebromte Säure. Die Tetramethylenmonocarbonsäure ist isomer mit Angelica-, Methylcroton-, Allylessig-, Dimethylacrylsäure und mehreren anderen ungesättigten Säuren. Ihr *Silbersalz* wurde schon früher [1]) beschrieben. Das *Calciumsalz* enthält 5 Mol. Krystallwasser, welches an der Luft nach längerem Aufbewahren theilweise, bei

[1]) JB. f. 1883, 1017.

siebentägigem Stehen über Schwefelsäure oder bei 120° aber vollständig entweicht. — In Gemeinschaft mit H. G. Colman hat Perkin jun.[1]) den Verlauf der trockenen Destillation des *tetramethylencarbonsauren Calciums* mit gelöschtem Kalk, worüber schon früher [2]) kurz berichtet wurde, näher studirt. Bei dieser Reaction bildet sich kein *Tetramethylen.* Das Gas, welches sich schon, lange bevor die Röhre zum Glühen kommt, entwickelt, besteht in seinem von Brom absorbirbaren Theile, zu dessen Gewinnung ein besonderer *Apparat* construirt wurde, aus *Aethylen*; der übrige, einer bei möglichst niedriger Temperatur bereiteten Probe entstammende Theil ergab folgende Zusammensetzung[3]); Wasserstoff 84,4 Proc., Methan 13,3 Proc., Kohlenoxyd 1,6 Proc. Der ölige Theil des Destillats enthält *Ditetramethylenketon*, $[(C_3H_6)=CH]_2CO$, und *Acetyltetramethylen*, $(C_3H_6)=CH-CO-CH_3$. Genannte haben, um letztere Verbindung mit dem ziemlich ähnlich zusammengesetzten *Tetramethylenaldehyd*, $(C_3H_6)=CH-COH$, vergleichen zu können, diesen Aldehyd durch Destillation von *tetramethylenmonocarbonsaurem Calcium* mit *ameisensaurem Calcium* bereitet, wobei Sie das Product in einer durch eine Kältemischung gekühlten Vorlage sammelten. Während der Destillation entwickelt sich Gas. Das Destillat liefert beim Fractioniren einen zwischen 110 und 130° sowie einen zwischen 130 und 230° übergehenden Antheil; ersterer wird mit saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt, die entstandene seidenglänzende *Doppelverbindung* nach dem Abpressen mit wenig Alkohol gewaschen und mit Natriumdicarbonat in bekannter Weise zerlegt. Den gefällten Aldehyd zieht man mit Aether aus, trocknet die Lösung schnell mit Chlorcalcium und fractionirt. Nach zweimaliger Destillation siedet der *Tetramethylenaldehyd* zwischen 115 bis 117°, er bildet ein farbloses Oel, dessen stechender Geruch dem des Isobutyraldehyds ähnelt; er giebt ferner die für die Aldehyde charakteristischen Reactionen, so die bekannte Reaction mit Fuchsin, mit ammoniakalischer Silberlösung u. s. w. Beim Erhitzen mit

---

1) Chem. Soc. J. 51, 228. — 2) JB. f. 1886, 1357. — 3) Vgl. die etwas abweichenden Angaben an letzterem Orte.

alkoholischem Kali entsteht daraus ein neutraler Körper, neben einer öligen Säure vom Geruch der Tetramethylenmonocarbonsäure; demnach dürfte die Einwirkung im Sinne folgender Gleichung verlaufen: $2[(C_3H_6)=CH-COH] + KOH = C_3H_6=CH-CH_2OH + C_3H_6=CH-COOK$. *Tetramethylenmonocarbonsäure-Aethyläther* erhält man durch etwa zweistündiges Erhitzen des trockenen Silbersalzes (20 g) der Monocarbonsäure mit Jodäthyl (25 g) und reinem Aether (50 g) auf dem Wasserbade. Der wiederholt fractionirte Aether siedet unter 720 mm Druck zwischen 151 bis 151,5°, besitzt einen angenehmen Geruch und erstarrt nicht bei 0°. Dafs die oben erwähnte Tetramethylendicarbonsäure (1,1) vom Schmelzpunkt 154 bis 156° mit der Allylmalonsäure (Schmelzpunkt 103°) nicht identisch ist, hat Haushofer durch eine krystallographische Untersuchung der letzteren bestimmt nachgewiesen. Die *Allylmalonsäure* bildet vielmehr kleine, glänzende, rhomboëderähnliche, trikline Krystalle; hinsichtlich näherer Angaben sei auf die Originalabhandlung verwiesen. — Aus dem Verhalten der *Tetramethylendicarbonsäure* gegen reine, wasserfreie Salpetersäure, welches von Franchimont[1]) auf Perkin's Veranlassung geprüft und wobei fast die ganze Säuremenge selbst nach zehntägigem Stehen unverändert zurückgewonnen wurde, geht hervor, dafs die Säure eine disubstituirte Malonsäure, $(C_3H_6)=C(COOH)_2$, ist; als Allylmalonsäure hätte sie unter diesen Umständen nach dem Verhalten der Monosubstitutionsderivate der Malonsäure unter Kohlensäureentwickelung zerfallen müssen. Ferner bestätigen die für die *magnetische Rotation* gefundenen Werthe diese Auffassung. Diese Rotation beträgt für *Tetramethylendicarbonsäure-Aethyläther* 9,940, für *Tetramethylencarbonsäure* 5,048, während die magnetische Rotation des *Allylmalonates* zu 11,281 und die der *Allylessigsäure* zu 6,426 gefunden wurde. Perkin hebt hervor, dafs die magnetische Rotation der Tetramethylenderivate derjenigen der entsprechenden gesättigten Verbindungen der Fettreihe viel näher kommt wenn man in allen Fällen die Differenz von $H_2 = 0,508$ in Betracht zieht, z. B.

---

[1]) JB. f. 1885, 1317.

Propylmalonsäureäther — 2 H = 9,895. Valeriansäure — 2 H = 5,000. Nach Versuchen von Perkin sen. scheint der Werth von CH_2 als Bestandtheil eines *Ringes* etwas, aber unbedeutend von dem Werthe abzuweichen, der für dieselbe Gruppe in einer *offenen Kette* gefunden wird. Dafs Tetramethylendi- und -monocarbonsäure Derivate derselben Gruppe $\overline{CH_2-CH_2-CH_2-CH_2}$ sind, ergiebt sich aus deren magnetischer Drehung. Zieht man den Werth für Aethylmalonat — 2 H = 6,902 von dem für Tetramethylendicarbonsäureäther gefundenen = 9,940 ab, so erhält man 3,038 als Werth der Atomgruppe $(-CH_2-CH_2-CH_2-)=$. Eine ähnliche, von der Tetramethylenmonocarbonsäure ausgehende Berechnung gestaltet sich wie folgt: 5,048 — Essigsäure — 2 H (2,017) = 3,031 als Werth für obige Gruppe, in naher Uebereinstimmung mit der aus dem Dicarbonsäureäther berechneten Zahl. Auch die oben angegebenen Refractions- und Dispersionsäquivalente des Tetramethylendicarbonsäureäthers beweisen, dafs derselbe, wie auch die Tetramethylencarbonsäure eine gesättigte Verbindung ist; das *Refractionsäquivalent* der *Allylessigsäure* ist = 43,25 und das *Dispersionsäquivalent* = 2,41. — Darstellung und Eigenschaften der *Tetramethylentetracarbonsäure* (1, 1, 2, 2) sind bereits früher [1]) von Perkin jun. beschrieben worden, ebenso die *Tetramethylendicarbonsäure* (1, 2). Nach neueren Angaben [2]) wird der Aether der letzteren durch Esterification der rohen, in dem dreifachen Gewicht absoluten Alkohols gelösten Säure mit Chlorwasserstoff bereitet, wie üblich isolirt und das gelbliche Oel erst unter vermindertem Druck (100 mm) abdestillirt, sodann bei gewöhnlichem Druck fractionirt. Der *Tetramethylendicarbonsäure-Aethyläther* (1, 2) ist isomer mit dem entsprechenden Aether (1, 1); zur Gewinnung der *Säure* kocht man denselben drei Stunden lang mit alkoholischem Kali. Die Säure liefert bei der *Oxydation* mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung *Oxalsäure*. Ihre *Salze* sind theilweise schon früher [3]) beschrieben worden. Die Lösung des Ammoniumsalzes liefert mit *Bleiacetat* einen weifsen, wenig in Wasser löslichen Niederschlag; das *Kupfersalz* scheidet

---

[1]) JB. f. 1886, 1373. — [2]) Chem. Soc. J. 51, 23. — [3]) JB. f. 1886, 1374.

sich erst beim Kochen der mit Kupfersulfat versetzten Lösung als hellgrüne, amorphe Masse ab; *Chlorcalcium* und *Zinksulfat* bewirken keine Fällung. Die wiederholt mitgetheilten Beobachtungen über *Diacetyltetramethylendicarbonsäure* hat Perkin jun. schon früher in Gemeinschaft mit M. Obremsky[1]) veröffentlicht. Die theoretischen Betrachtungen, welche W. H. Perkin jun.[2]) über die Constitution der Trimethylendicarbonsäure (1, 1) in einem Anhang zu vorstehender Abhandlung entwickelt, sind von Ihm schon am anderen[3]) Orte veröffentlicht worden.

Den bei Einwirkung von Aethylenbromid auf *Natriumacetondicarbonsäureester* entstehenden *Acetyltrimethylendicarbonsäure-Aethyläther*, $COOC_2H_5-CH_2-CO-C\equiv(-CH_2-CH_2-, COOC_2H_5)$, stellt man nach Perkin wie folgt dar[4]). Zu einer gut gekühlten Lösung von 9 g Natrium in 100 g absolutem Alkohol fügt man langsam eine Mischung von 40 g *Acetondicarbonsäureäther* und 38 g Aethylenbromid und kocht die Mischung dann gelinde zehn Stunden. Es bildet sich ein aus Bromnatrium und Natriumcarbonat bestehender Niederschlag. Nach Entfernung des Alkohols schüttelt man den mit Wasser versetzten Rückstand mehrmals mit Aether aus, wäscht und trocknet den ätherischen Auszug. Das daraus hinterbliebene Oel (30 g) wird unter gewöhnlichem Druck destillirt, bis die Temperatur auf 180° gestiegen ist, dann die Destillation unter vermindertem Druck (150 mm) fortgesetzt. Der bei diesem Druck zwischen 130 und 240° übergegangene Antheil giebt bei wiederholter Destillation (150 mm) zwei Fractionen, von welchen die zwischen 200 bis 240° siedende, bei mehrmaliger, sehr vorsichtig geleiteter Destillation den unter gleichen Umständen zwischen 223 bis 224° siedenden *Acetyltrimethylendicarbonsäure-Aethyläther*, $C_{11}H_{16}O_5$, liefert. Derselbe ist frisch destillirt ein fast farbloser, eigenthümlich, etwas der Brenztraubensäure ähnlich riechender, unbeständiger Syrup. Ausbeute 10 Proc. der theoretischen. Durch partielle Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure entsteht bei der Reaction auch *Acetyltrimethylencarbonsäure-Aethyläther*[5]),

---

[1]) JB. f. 1886, 1398. — [2]) Chem. Soc. J. 51, 849. — [3]) JB. f. 1886, 1368. — [4]) Chem. Soc. J. 51, 845. — [5]) JB. f. 1883, 1018; f. 1886, 1332, 1333, 1397.

welcher sich in dem bei der Destillation unter 150 mm Druck zwischen 130 bis 200° siedenden, den Verlauf obiger Fraction (200 bis 240°) bildenden Antheil findet. Zur Darstellung der *Acetyltrimethylendicarbonsäure*, $COOH-CH_2-CO-C\equiv(-CH_2-CH_2-, COOH)$, eignet sich am besten folgendes Verfahren: Man läfst den reinen Acetyltrimethylendicarbonsäureäther mit einer concentrirten Lösung der doppelten theoretischen Menge reinen Kali's in Methylalkohol zwölf Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, verdünnt dann mit Wasser, säuert an und extrahirt mit Aether. Der aus der gewaschenen und getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibende, im Vacuum über Schwefelsäure fest werdende Rückstand wird nach dem Trocknen auf Thonplatten zerkleinert und mit kleinen Mengen Chloroform gewaschen. Die *Acetyltrimethylendicarbonsäure*, $C_7H_8O_5$, schmilzt etwa bei 175°, indem sie sich in Kohlensäure und ein ätherisch riechendes Oel, wahrscheinlich *Acetyltrimethylen*, zersetzt. Die meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel, mit Ausnahme von Wasser und Chloroform, worin sie bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig löslich ist, nehmen die Säure leicht auf. Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete *Silbersalz*, $C_7H_6O_5Ag_2$, ist ein amorpher, in Wasser wenig löslicher Niederschlag. Beim Erhitzen desselben tritt plötzlich Gasentwickelung ein und Abscheidung einer voluminösen, aus feinen Silberdrähten bestehenden Masse. Wird *Acetyltrimethylendicarbonsäure* in wenig heifsem Wasser gelöst und die Lösung bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung erhitzt, so bildet sich *Acetopropylalkohol*.

W. H. Perkin jun. [1]) beschrieb wiederholt einige Derivate des Pentamethylens [2]). Zur Darstellung der *α-Pimelinsäure* aus der *Pentan-ω_2-ω_2-Tetracarbonsäure* empfiehlt Er letztere im Metall- oder Oelbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung auf 200° zu erhitzen und den Rückstand wie früher angegeben, weiter zu verarbeiten. Zur Gewinnung der *Pentamethylendicarbonsäure* (1, 2) aus dem Dinatriumderivat des Pentan-ω_2-ω_2-tetracarbonsäureäthers [2]) gab Perkin jun. folgende genauere Vorschrift: Man löst 18 g

---

[1]) Chem. Soc. J. 51, 240. — [2]) JB. f. 1885, 1418.

des Esters in 50 g reinem, trockenem Aether und gießt eine ätherische Lösung von Natriumäthylat, 2,3 g Natrium enthaltend, langsam hinzu; beide Flüssigkeiten müssen vorher sorgfältig gekühlt werden. Man giebt zur Abscheidung des Natriumderivates etwa eine Minute Zeit und tropft nun unter sorgfältigem Schütteln und Kühlen langsam 8 g trockenes Brom ein. Das Product wird, wie früher beschrieben, weiter verarbeitet. Die Verseifung des resultirenden rohen *Pentamethylentetracarbonsäure-Aethyläthers* (1, 1, 2, 2) bewirkt man durch sechsstündiges Erhitzen mit einer Lösung von 15 g reinem Kali in wenig Alkohol. Die aus dem Kaliumsalz nach den älteren Angaben abgeschiedene rohe *Pentamethylentetracarbonsäure*[1]) wird nach diesen in die rohe *Pentamethylendicarbonsäure*[1]) übergeführt. Statt letztere mit Thierkohle in wässeriger Lösung zu reinigen, empfiehlt Perkin jetzt, sie im dreifachen Volum absoluten Alkohols zu lösen, mit Salzsäure zu esterificiren, die Lösung nach drei- bis vierstündigem Stehen mit Wasser zu verdünnen und wie üblich weiter zu verarbeiten. Den rohen Aether fractionirt man erst unter vermindertem (200 mm), dann bei gewöhnlichem Druck. Der reine *Pentamethylendicarbonsäureäther* (1, 2) ist ein farbloses, unangenehm riechendes Oel vom annähernden Siedepunkt 249 bis 252°; zur Darstellung der zugehörigen *Säure* $C_5H_8(COOH)_2$ kann der zwischen 245 bis 255° siedende Antheil dienen; die Verseifung geschieht durch dreistündiges Kochen mit wenig überschüssigem Kali auf dem Wasserbade; man dampft zur Trockne, löst in wenig Wasser und stellt die angesäuerte Lösung 24 Stunden an einen kühlen Ort. Der abgeschiedene Krystallkuchen wird nach dem Waschen zwei- bis dreimal aus Wasser umkrystallisirt, wonach man eigenthümlich warzenförmige Massen erhält. Das *Kupfersalz* ist eine prächtig grüne, amorphe, in Wasser nur wenig lösliche Masse. Das *Bleisalz*, aus einer kalten Lösung des Ammonsalzes mit Bleiacetat gefällt, ist weiß und amorph, aus siedenden Lösungen bildet es einen anscheinend krystallinischen, aus mikroskopischen, durchsichtigen, rosettenartig gruppirten Tafeln bestehenden Nieder-

---

[1]) JB. f. 1885, 1419.

schlag. Das charakteristischste Salz der Pentamethylendicarbonsäure ist das *Calciumsalz*; es entsteht als farbloser, krystallinischer, beim Abkühlen nicht wieder in Lösung gehender Niederschlag, durch langsames Erwärmen des Ammonsalzes mit Chlorcalciumlösung bis zum Sieden. Unter dem Mikroskop erkennt man vollkommen ausgebildete Octaëder, zwischen welchen sich auch Formen der Combination O . ∞O∞ finden. Bei letzteren sind die Flächen ∞O∞ sehr klein, aber deutlich entwickelt. Bei der *Oxydation* wird die Pentamethylendicarbonsäure zu Oxalsäure oxydirt. Durch Erhitzen mit Brom im zugeschmolzenen Rohre auf 100° bezw. 150° veränderte sie sich nicht, bei vierstündigem Erhitzen auf 180° wird sie unter Entwickelung von Bromwasserstoff und Abscheidung von Kohle vollständig zerstört. Das *Anhydrid* der *Pentamethylendicarbonsäure* (1, 2) dessen Eigenschaften schon früher [1]) beschrieben wurden, bildet sich bei halbstündigem Erhitzen der reinen Säure (2 g) auf 300° in einer ganz kleinen Retorte. Das Product wird dann so rasch wie möglich über freier Flamme destillirt. Pentamethylendicarbonsäure und ihr Anhydrid bilden das dritte synthetisch dargestellte Glied in der Reihe der Orthodicarbonsäuren mit geschlossenen Kohlenstoffketten:

Trimethylendicarbonsäure (1, 2), $CH(COOH)-CH_2-CH(COOH)$ (ringförmig geschlossen)
Schmelzpunkt 137°
$(-CH-CH_2-CH-)=(-CO-O-CO-)$ (ringförmig geschlossen)
Anhydrid, Schmelzpunkt 57°

Tetramethylendicarbonsäure (1, 2), $CH(COOH)-CH_2-CH_2-CH(COOH)$ (ringförmig geschlossen)
Schmelzpunkt 130°
$(-CH-CH_2-CH_2-CH-)=(-CO-O-CO-)$ (ringförmig geschlossen)
Anhydrid, Schmelzpunkt 76 bis 78°

Pentamethylendicarbonsäure (1, 2), $CH(COOH)-(CH_2)_3-CH(COOH)$ (ringförmig geschlossen)
Schmelzpunkt 160°
$(-CH-(CH_2)_3-CH-)=(-CO-O-CO-)$ (ringförmig geschlossen)
Anhydrid, Schmelzpunkt 64 bis 67°

---

1) JB. f. 1885, 1420.

Derselbe[1]) begründete in einer späteren Abhandlung Seine früher[2]) ausgesprochene Ansicht, dafs der aus Natriumacetessigäther und Trimethylenbromid entstehende *Acetyltetramethylencarbonsäureäther*[2]) kein Tetramethylenderivat, sondern nach der Formel $(CH_3)C{=}C(COOC_2H_5){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}O$ constituirt sei und machte den Vorschlag, für sauerstoffhaltige Kohlenstoffringe, wie ein solcher dem genannten Aether zu Grunde liegt, folgende Schreibweise einzuführen:

$$\underset{2}{C}H_2{-}\underset{3}{C}H_2{-}\underset{4}{C}H_2{-}\underset{1}{O} \qquad \underset{2}{C}H_2{-}\underset{3}{C}H_2{-}\underset{4}{C}H_2{-}\underset{5}{C}H_2{-}\underset{1}{O} \qquad \underset{2}{C}H_2{-}\underset{3}{C}H_2{-}\underset{4}{C}H_2{-}\underset{5}{C}H_2{-}\underset{6}{C}H_2{-}\underset{1}{O}$$

Tetron — Penton — Hexon

Die durch Verseifen des Acetyltetramethylencarbonsäureäthers entstehende Säure[3]) $C_7H_{10}O_3$ wäre nach dieser Bezeichnungsweise *Methyldehydrohexoncarbonsäure* [2, (2, 3) 3], die früher als *Benzoyltetramethylencarbonsäure-Aethyläther*[4]) beschriebene Verbindung $C_{14}H_{16}O_3$ würde künftig *Phenyldehydrohexoncarbonsäure-Aethyläther* [2, (2, 3) 3], die zugehörige Säure $C_{12}H_{12}O_3$[5]) *Phenyldehydrohexoncarbonsäure* [2, (2, 3) 3], das Product aus Natriumacetdicarbonsäureäther und Trimethylenbromid[5]) *Methyldehydrohexondicarbonsäure-Aethyläther* [2, (2, 3) ω, 3] zu nennen sein. Durch Verseifung entsteht aus letzterem zunächst der saure Aether der *Methyldehydrohexondicarbonsäure*[5]), welcher bei der Destillation in Kohlensäure und *Methyldehydrohexoncarbonsäure-Aethyläther* zerfällt: $(HOOC)CH_2{-}C{=}C(COOC_2H_5){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}O$

$$= (H_3C)C{=}C(COOC_2H_5){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}O + CO_2.$$

Letztere Verbindung ist identisch mit dem aus *Natriumacetessigäther* und *Trimethylenbromid* entstehenden Körper[3]). Bei weiterer Einwirkung von Alkalien entsteht daraus die zweibasische *Methyldehydrohexondicarbonsäure*[5]), $C_8H_{10}O_5$, die beim Kochen mit Wasser 2 Mol. Kohlensäure und *Acetobutylalkohol* liefert. (HOOC)CH₂

---

[1]) Chem. Soc. J. 51, 702. — [2]) JB. f. 1883, 1015; f. 1886, 1332. — [3]) JB. f. 1883, 1016. — [4]) JB. f. 1883, 1016; f. 1886, 1332. — [5]) JB. f. 1886, 1333.

$-\overline{C=C(COOH)-(CH_2)_3-O} + H_2O = 2CO_2 + CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_2OH$,
eine Zersetzung, welche derjenigen der Methyldehydrohexonmonocarbonsäure in Acetobutylalkohol und Kohlensäure entspricht. Dafs die bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf die verschiedenen Natriumderivate entstehenden Körper Allylderivate nicht sind, wie allenfalls angenommen werden könnte, ergiebt sich aus folgender vergleichender Uebersicht:

Schmelzpunkte.

Methyldehydrohexoncarbonsäure	119°
Phenyldehydrohexoncarbonsäure	142 bis 144°
Methyldehydrohexoncarbonsäureäther	9°
Phenyldehydrohexoncarbonsäureäther	59 bis 60°
p-Mononitrophenyldehydrohexoncarbonsäureäther	62 „ 63°
p-Mononitrophenyldehydrohexoncarbonsäure	172°
Allylacetessigsäure	unbestimmt
Allylbenzoylessigsäure	122°, 125°?
Allylacetessigäther	Oel
Allylbenzoylessigäther	Oel
Allyl-p-nitrobenzoylessigäther	45 bis 46°
Allyl-p-nitrobenzoylessigsäure	unbestimmt

Siedepunkte.

Methyldehydrohexoncarbonsäureäther	226 bis 227°
Methyldehydrohexon	109°
Phenyldehydrohexon	258 bis 260°
Allylacetessigäther	213 „ 214°
Allylaceton	128 „ 130°
Allylacetophenon	235 „ 238°

Perkin jun. machte auf einige eigenthümliche Thatsachen bezüglich der physikalischen Eigenschaften dieser Körper aufmerksam. Während *Methyldehydrohexon* (siehe unten) (Siedepunkt 109°) 20° niedriger siedet als *Allylaceton* (128 bis 130°), ist der Siedepunkt des *Methyldehydrohexoncarbonsäure-Aethyläthers* (226 bis 227°) um 12° höher als der des Allylacetessigäthers (213 bis 214°). Der Eintritt der Carbäthoxylgruppe, $COOC_2H_5$, erhöht in einem Fall den Siedepunkt um 117°, im anderen Fall nur um 84°. Da Methyldehydrohexon beinahe um ca. 20° niedriger siedet als Allylaceton, sollte Phenyldehydrohexon bei einer niedrigeren Temperatur als Allylacetophenon und nicht, wie es

der Fall ist, um 20° höher sieden. Ebenso merkwürdig verhält es sich mit der *magnetischen Rotation.* Dieselbe beträgt beim Methyldehydrohexon 6,074. Wenn Methyldehydrohexoncarbonsäureäther wirklich der Ester der Methyldehydrohexoncarbonsäure ist, so sollte seine magnetische Rotation von der dieses Körpers um den Werth der Gruppe $COOC_2H_5$–H abweichen, der sich aus einem Vergleich zwischen der magnetischen Rotation des Malonsäureäthers (7,410) und derjenigen des Essigäthers (4,462) zu 2,948 oder aus einem solchen zwischen der Rotation des Acetons (3,514) und der des Acetessigäthers (6,501) zu 2,987 ergiebt. Berechnet man die *magnetische Rotation* des Methyldehydrohexoncarbonsäureäthers, so erhält man: Methyldehydrohexon (6,074) + $COOC_2H_5$–H(2,987) = 9,061 gleich der berechneten magnetischen Drehung des Esters; der thatsächlich gefundene Werth beträgt jedoch 10,069. Dieser merkwürdige Umstand findet vielleicht in Folgendem seine Erklärung. Die magnetische Rotation des *Acetobutylalkohols* ist = 6,502, die seines Anhydrids, des Methyldehydrohexons = 6,074. Der Austritt des Wassers bedingt eine Verminderung um 0,428. Wird Acetobutylalkohol in sein Anhydrid verwandelt, so findet wahrscheinlich folgende Veränderung statt: CH_3–CO–$(CH_2)_3$–CH_2OH = CH_3–C(OH)=CH–$(CH_2)_2$–CH_2OH = CH_3–C=CH–$(CH_2)_3$–O (Ring C…O) + H_2O; Methyldehydrehexon sollte als ungesättigte Verbindung eine um eins höhere magnetische Drehung von etwa 7,074 besitzen. Zur Erklärung dieses Widerspruches nimmt Perkin an, dafs *Methyldehydrohexon* in zwei Formen existirt, einer α-Modification, mit der magnetischen Drehung 7,074, wie im Methyldehydrohexoncarbonsäureäther, und einer β-Modification, mit der Drehung 6,074, wie im Anhydrid des Acetobutylalkohols. Diese Annahme würde auch den gefundenen hohen Werth der Drehung des Methyldehydrohexoncarbonsäureäthers verständlich machen, der sich wie folgt berechnen würde: α-Methyldehydrohexon (7,074) + $COOC_2H_5$–H (2,987) = 10,061, übereinstimmend mit der beobachteten Gröfse. Bei der Destillation der Methyldehydrohexoncarbonsäure mufs eine Umlagerung derart statt-

finden, dafs die α-Methyldehydrohexongruppe in die β-Modification übergeht. Zur Darstellung des *Methyldehydrohexoncarbonsäure-Aethyläthers* (s. o.[1]) gab Perkin jun.[2]) jetzt folgende genauere Vorschrift: Man löst 23 g Natrium in 250 bis 270 g absolutem Alkohol, fügt nach dem Erkalten eine Mischung von 130 g *Acetessigäther* und 105 g Trimethylenbromid langsam unter guter Kühlung hinzu und kocht am Rückflufskühler auf dem Wasserbade bis zum Eintritt neutraler Reaction. Das abgeschiedene Bromnatrium wird mit der erforderlichen Menge Wasser gelöst, die Flüssigkeit dreimal mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung wie üblich verarbeitet. Der schwach gelblich gefärbte, ölige Rückstand (140 bis 150 g) liefert bei fractionirter Destillation einen zwischen 200 und 240° siedenden Antheil, aus welchem durch weiteres Fractioniren 45 bis 50 g vom Siedepunkt 216 bis 228° gewonnen werden. Der reine *Methyldehydrohexoncarbonsäure-Aethyläther* siedet unter 720 mm Druck zwischen 222 bis 223°, unter einem Druck von 760 mm zwischen 225 bis 226°. Er enthält fast immer Spuren von Brom, von welchen er vor der Analyse durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure befreit werden kann. Im reinen Zustande bildet derselbe ein farbloses Oel von unangenehmem, durchdringendem, campherähnlichem Geruch, welches bei 0° zu einer weifsen, krystallinischen, wieder bei 9° schmelzenden Masse erstarrt. Perkin sen. fand das specifische Gewicht, bezogen auf Wasser gleicher Temperatur, bei 15° zu 1,06457 und 1,06840, bei 20° zu 1,06470, bei 25° zu 1,05840 und 1,06137. Gladstone bestimmte an zwei verschiedenen Präparaten das *Refractions*- und *Dispersionsäquivalent* zugleich mit denjenigen des isomeren *Allylacetessigäthers*:

---

[1]) JB. f. 1883, 1015; f. 1886, 1332. — [2]) Chem. Soc. J. 51, 709.

I.

	Temp.	μ_A	μ_D	μ_H	Spec. Brechung	Spec. Dispersion	Brechungsäquivalent
Methyldehydrohexoncarbonsäureäther . .	13	1,4743	1,4818	1,5078	0,4446	0,0314	75,58
Aethylacetessigäther	13,5	1,4356	1,4410	1,4593	0,4383	0,0210	74,51

II.

					Beobachtet		Berechnet	
t	Spec. Gew.	μ_A	μ_D	μ_H	Refr.-Aequival. A	Dispersions-Aequival. $H-A$	Refr.-Aequival. A	Dispersions-Aequival. $H-A$
24,5	1,0605	1,4697	1,4772	1,5033	75,29	5,39	72,2	3,26

Behufs genauer Bestimmung der magnetischen Rotation wurde mittelst des Silbersalzes der zugehörigen Säure und Jodäthyl ein besonders reines Präparat des Aethers dargestellt; dasselbe hatte unter 760 mm Druck den Siedepunkt 226,5 bis 227°, bei 9° das spec. Gewicht 1,0744, bei 15° 1,0696, bei 20° 1,0660, bei 25° 1,0626. Die specifisch-magnetische Rotation wurde bei 23,7° zu 1,1336, die magnetische Molekularrotation zu 10,069 im Mittel gefunden. Der Aether besitzt kein durch Natrium ersetzbares Wasserstoffatom, da bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Benzylchlorid ein Gemisch von Benzyläthyläther und unverändertem Ester resultirt. Beim Behandeln mit *Phosphorpentachlorid* in Chloroformlösung entsteht daraus ein unter 200 mm Druck constant zwischen 212 bis 215° siedendes, chlorhaltiges Oel der Formel $C_9H_{13}O_2Cl$. Zur Darstellung der *Methyldehydrohexoncarbonsäure* (s. o.), $(CH_3)C{=}C(COOH){-}(CH_2)_3{-}O$, kann man die zwischen 215 bis 230° siedende Fraction des Aethers mit mäßsig concentrirter alkoholischer Kalilösung, welche das Doppelte der berechneten Menge KOH enthält, durch sechsstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade verseifen. Die wie üblich, aber unter guter Kühlung, mit Schwefelsäure abgeschiedene Säure wird, nach

dem Waschen mit etwas kaltem Wasser, auf Thonplatten getrocknet und aus wenig siedendem Benzin oder leichtem Petroläther (70 bis 90°) umkrystallisirt. Die beim Erkalten ausfallenden farblosen Nadeln schmelzen bei 119°, bei etwas höherer Temperatur tritt Spaltung in Kohlensäure und *Methyldehydrohexon* (S. 1516) ein. Bei sehr raschem Erhitzen einer kleinen Menge der Säure im Probirrohr destillirt dieselbe fast ohne Zersetzung und setzt sich an den kalten Stellen in prächtigen, blattähnlichen Krystallen ab. Die Säure löst sich leicht in heifsem Benzin, in nieder siedendem Petroläther, Alkohol, Chloroform und Aether, schwieriger in der Kälte. Beim raschen Abkühlen einer heifsen, wässerigen Lösung krystallisirt der gröfsere Theil in prächtigen, farblosen Nadeln. Mit starkem, wässerigem Ammoniak auf 200° erhitzt, spaltet sich die Säure in Kohlensäure, *Acetobutylalkohol* und eine flüchtige, vermuthlich der Pyridinreihe angehörige Base. *Methyldehydrohexoncarbonsäure* löst sich leicht in concentrirter Bromwasserstoffsäure (1,83); durch sofortiges Ausziehen mit Aether erhält man eine unbeständige, *gebromte* Säure; bleibt die saure Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so entwickelt sie langsam Kohlensäure und nach einigen Stunden kann durch Wasser ein schweres, in Aether lösliches Oel — wohl fast reines *Acetobutylbromid* [1]) — gefällt werden. Bromdämpfe wirken auf die Säure anfänglich unter Bildung eines unbeständigen Additionsproductes, dann unter Bromwasserstoffentwickelung ein. Wahrscheinlich bildet sich ein *Tetrabromderivat*, $C_7H_6Br_4O_3$. Ihr *Ammoniumsalz* ist weifs, krystallinisch, sehr leicht löslich in Wasser; das *Silbersalz*, $C_7H_9O_3Ag$, krystallisirt in prächtigen, blätterigen Büscheln, es löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, ist sehr beständig und wird beim Kochen mit Wasser oder durch Belichtung nur sehr langsam zersetzt. Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete hellgrüne, amorphe *Kupfersalz* scheint 1 Mol. Krystallwasser zu enthalten, es beginnt bei 90 bis 100° sich zu zersetzen und ist fast unlöslich in Wasser. Die *Methyldehydrohexoncarbonsäure*

---

[1]) JB. f. 1886, 1333.

geht durch halbstündiges Kochen mit dem $3^1/_2$fachen Gewicht destillirten Wassers unter Kohlensäureentwickelung quantitativ in *Acetobutylalkohol*, $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH$ [1]), über. Derselbe scheidet sich aus der filtrirten, farblosen, mit wasserfreiem Kaliumcarbonat gesättigten Flüssigkeit nach einiger Zeit als dicke, ölige Schicht ab. Man schüttelt etwa zehnmal mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung mit Pottasche und destillirt den Aether ab. Der zurückbleibende Alkohol, ein dickes, farbloses Oel, siedet unter 760 mm Druck bei 226 bis 227°, dabei bilden sich Spuren eines Anhydrids, wahrscheinlich *Methyldehydrohexon* (S. 1516). Er mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen; die Lösung besitzt einen brennenden, schwach süfsen Geschmack, reducirt Fehling'sche oder ammoniakalische Silberlösung in der Kälte nicht; beim Erwärmen mit ersterer tritt nur sehr langsam Reduction ein, die Silberlösung dagegen wird sehr rasch unter Bildung eines Silberspiegels zersetzt. Eine Lösung von salzsaurem *Phenylhydrazin* in essigsaurem Natron bewirkt in einer wässerigen Lösung des Acetobutylalkohols anfangs nur eine Trübung; nach einiger Zeit scheidet sich eine *Phenylhydrazinverbindung* in grofsen, gelben Oeltropfen ab; dieselbe konnte nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden. Concentrirte Salpetersäure greift *Acetobutylalkohol* in der Kälte nicht an, beim Erwärmen wird die Flüssigkeit erst roth, dann entwickeln sich Ströme rother Dämpfe; mit Jod und Kali findet reichliche Jodoformbildung statt. Perkin sen. bestimmte das *specifische Gewicht* des Alkohols bei 4° zu 0,99771, bei 15° ist es = 0,98947, bei 25° = 0,9827; die specifisch-*magnetische* Rotation fand Derselbe bei 18,5° zu 0,9953, die Molekularrotation = 6,502 (Mittelwerthe). Durch *Oxydation* des Acetobutylalkohols mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhielt Perkin *Bernsteinsäure* und Essigsäure, wodurch die Constitution des Alkohols mit Sicherheit nachgewiesen erscheint. — Lipp [2]) hat schon früher eine durch Kochen von ω-Monobrompropylacetessigsäure-Aethyläther mit verdünnter Bromwasserstoff-

[1]) JB. f. 1885, 1206; f. 1886, 1332, 1333. — [2]) JB. f. 1885, 1206.

säure dargestellte Substanz unter dem Namen Acetobutylalkohol als ziemlich bewegliches, nach Campher riechendes Oel, vom Siedepunkt 154 bis 155° beschrieben. Da das von genanntem Forscher erhaltene Product unzweifelhaft Acetobutylalkohol sein mufs, dessen Eigenschaften jedoch nicht mit den von Perkin beschriebenen übereinstimmen, so vermuthet Letzterer, dafs Lipp bei der Beschreibung einen Irrthum begangen habe, was um so wahrscheinlicher erscheint, als die Siedepunkte des von Beiden aus Ihrem Acetobutylalkohol bereiteten *δ-Hexylenglycols*, $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH$, nahezu gleich waren; das von Perkin nach den Angaben Lipp's[1]) dargestellte Glycol ging ziemlich constant zwischen 228 bis 233° über und zeigte die von Lipp beobachteten Eigenschaften. *δ-Hexylendibromid*, $CH_3-CHBr-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2Br$, gewinnt man durch zweistündiges Erhitzen des reinen *δ-Glycols* mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure auf 120° im geschlossenen Rohr; das Product wird auf 0° abgekühlt, wieder mit Bromwasserstoff gesättigt und von Neuem zwei Stunden auf die angegebene Temperatur erhitzt. Die zwei Schichten bildende Reactionsmasse zieht man mit Aether aus und fractionirt den getrockneten Auszug rasch unter 100 mm Druck. Das Bromid siedet unter diesen Umständen zwischen 153 und 154°; beim Stehen erleidet die farblose, schwere Flüssigkeit geringe Zersetzung. — Bei langsamem Erhitzen der reinen *Methyldehydrohexoncarbonsäure* auf 140 bis 150° bildet sich unter Entwickelung von Kohlensäure *Methyldehydrohexon*, $(CH_3)C{=}CH-(CH_2)_3-O$ (Ringschluss zwischen C und O), ein farbloses, nach sorgfältigem Fractioniren zwischen 109 bis 110° siedendes Oel. Ausbeute — statt der berechneten 20,7 — 19,8 g aus 30 g. Zur Darstellung mufs reines Ausgangsmaterial verwendet werden, um die Bildung grofser Mengen hochsiedender Condensationsproducte zu vermeiden, deren Entstehung wahrscheinlich der Anwesenheit geringer Spuren Schwefelsäure in der Rohsäure zuzuschreiben ist. Bei viertägigem Stehen mit dem gleichen Volum Wasser geht Methyldehydrohexon in Lösung; unter Aufnahme eines Moleküls

[1]) JB. f. 1885, 1207.

Wasser bildet sich *Acetobutylalkohol*, welche Umlagerung in der Wärme sich schon in wenigen Stunden vollzieht. Das specifische Gewicht des Methyldehydrohexons fand Perkin sen. bei 15° zu 0,91225, die specifisch-*magnetische* Rotation bei 22,5° zu 1,0122 im Mittel, die Molekularrotation = 6,074. — Ueber das Verhalten des Methyldehydrohexoncarbonsäureäthers beim Stehen mit 2 bis 3 Vol. concentrirter Bromwasserstoffsäure (1,83) bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung — gewöhnlich nach etwa zwei Tagen — wurde schon früher [1]) berichtet. Durch Versetzen mit Wasser, Ausschütteln mit Aether, Waschen, Entsäuern, Trocknen und rasches Destilliren wird *Acetobutylbromid* (*ω-Monobrombutylmethylketon*), $CH_3-CO-(CH_2)_3-CH_2Br$ [1]), als farbloses, unangenehm durchdringend nach Campher riechendes Oel von constantem Siedepunkt 214 bis 215° gewonnen. Dasselbe entwickelt beim Stehen an der Luft unter langsamer Verfärbung etwas Bromwasserstoff und scheint durch Kochen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure in Acetobutylalkohol zurückverwandelt zu werden. Wahrscheinlich ist die Verbindung identisch mit derjenigen, welche Lipp [2]) durch Destillation des Acetobutylalkohols mit Bromwasserstoff erhalten hat.

Zur Darstellung des *Methyldehydrohexondicarbonsäure-Aethyläthers* [1]) verfährt Perkin jun. [3]) jetzt folgendermafsen: Zu einer kalten Lösung von 46 g Natrium in 500 g absolutem Alkohol fügt Er langsam unter guter Kühlung ein Gemisch von 200 g *Acetondicarbonsäure-Aethyläther* und 205 g Trimethylenbromid, kocht zehn Stunden lang am Rückflufskühler im Wasserbade und schüttelt die mit Wasser verdünnte Masse mit Aether aus. Der Rückstand desselben wird mit Wasserdampf im raschen Strome destillirt, wodurch zwei gleiche Theile von annähernd je 90 g erhalten werden. Der gesuchte Ester befindet sich im Retortenrückstande; er wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung wie üblich behandelt und der daraus verbleibende ölige Rückstand unter vermindertem Druck (150 mm) fractionirt. Der schliefslich constant zwischen 238 bis 240° übergehende Antheil ist reiner *Methyl-*

---

[1]) JB. f. 1886, 1333. — [2]) JB. f. 1885, 1207. — [3]) Chem. Soc. J. 51, 739.

dehydrohexondicarbonsäure-Aethyläther, $C_{12}H_{18}O_5$, ein dickes, farbloses Oel, dessen unangenehmer Geruch etwas an den Aether der entsprechenden Monocarbonsäure (s. o.) erinnert. Die in der alkoholischen Lösung auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid entstehende prachtvoll violette Färbung rührt wahrscheinlich von einer noch vorhandenen Spur Acetondicarbonsäureäther her. Das bei der Destillation mit Wasserdampf (s. o.) übergegangene Product konnte nach dem Ausschütteln mit Aether und Trocknen mit Chlorcalcium in zwei Hauptfractionen, eine von 170 bis 200° und eine gröfsere von 200 bis 235°, zerlegt werden. Das aus letzterer durch wiederholtes Fractioniren schliefslich abgeschiedene farblose, unter 720 mm Druck bei 223 bis 224° siedende Oel erwies sich als *Methyldehydrohexoncarbonsäure-Aethyläther* (S. 1512), der wahrscheinlich durch partielle Verseifung und Kohlensäureabspaltung entsteht. Die oben erwähnte Fraction von 170 bis 200° bestand gröfstentheils aus Acetessigester. Die Verseifung des *Methyldehydrohexondicarbonsäure-Aethyläthers* verläuft in zwei Phasen; zunächst bildet sich der *Monoäthyläther*, $C_6H_8O(COOH, COOC_2H_5)$ [1]. Man erhält denselben durch 10- bis 14stündige Einwirkung eines grofsen Ueberschusses einer mäfsig concentrirten Lösung von alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur. Wenn sich eine Probe vollständig in Wasser löst, wird unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5 H_2O) angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, die gewaschene und getrocknete ätherische Lösung bei möglichst niedriger Temperatur abdestillirt. Den im Vacuum über Schwefelsäure fast ganz erstarrenden Rückstand wäscht man nach Beseitigung öliger Verunreinigungen mit wenig reinem Aether und krystallisirt ihn schliefslich am besten aus diesem Lösungsmittel um. Der *Monoäthyläther* der *Methyldehydrohexondicarbonsäure* bildet prächtige, farblose, durchsichtige Krystalle vom Schmelzpunkt 114°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in heifsem Wasser. Seine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction. Nach Haushofer krystallisirt der Aether in Formen des triklinen Systems: $a:b:c$

[1]) JB. f. 1886, 1333.

= 0,7741 : 1 : 0,3371; α = 89°40'; β = 98°18'; γ = 89°50'. Die Krystalle bestehen aus den Combinationen: $\infty \breve{P} \infty$, P', $\infty P',$ $P,$, $\infty' P$, $,\breve{P}^{1}/_{3}$. Die Resultate der Winkelmessungen schliefsen die Möglichkeit nicht aus, dafs die Krystalle monoklin sind, doch spricht gegen diese Annahme die Richtung der einzigen vorhandenen Spaltungsebene. Der saure Aether löst sich leicht in Alkalien und giebt gut krystallisirende Salze, von welchen nur das in Wasser wenig lösliche *Silbersalz*, $C_6H_8O(COOAg, COOC_2H_5)$, untersucht wurde. Durch drei- bis vierstündiges Kochen des Methyldehydrohexondicarbonsäureäthers mit überschüssigem, alkoholischem Kali entsteht das *Kaliumsalz* der *Methyldehydrohexondicarbonsäure* [1]). Das bräunlich gefärbte Reactionsproduct wird in üblicher Weise verarbeitet; nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure läfst man 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen und wäscht die abgeschiedene krystallinische Kruste mit etwas Wasser. Aus den Mutterlaugen gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether eine weitere Menge, aber unreiner, öliger Säure, die nach einigen Tagen im Vacuum ebenfalls erstarrt. Die nach entsprechender Reinigung vereinten Krystalle werden in wenig heifsem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt. Die *Methyldehydrohexondicarbonsäure*, $C_6H_8O(COOH)_2$, krystallisirt in farblosen Tafeln, die unter Kohlensäureentwickelung zwischen 185 bis 190° zu einer eigenthümlich röthlichen, charakteristischen Flüssigkeit schmelzen. Diese scheint sich immer zu bilden, wenn die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird. Beim Erhitzen im Probirrohre macht sich der Geruch des Methyldehydrohexons bemerkbar. Die Dicarbonsäure löst sich leicht in heifsem Wasser und heifsem Alkohol, wenig in Essigäther, Aether und Benzol; die aus Wasser erhaltenen prächtigen, farblosen Tafeln, welche in der Originalabhandlung abgebildet sind, zeigen im polarisirten Licht schönes Farbenspiel. Beim langsamen Erhitzen des sauren Methyldehydrohexondicarbonsäureäthers auf 200° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung bildet sich der oben S. 1512 beschriebene *Methyldehydrohexoncarbonsäure-Aethyläther* als ein

---

[1]) JB. f. 1886, 1333.

zwischen 223 bis 225° siedendes Oel, welches beim Verseifen die Methyldehydrohexoncarbonsäure (Schmelzpunkt 119°) liefert; es ergiebt sich daraus, dafs dem *sauren Aether* der Dicarbonsäure wirklich die Constitution $(COOH)CH_2-\overline{C{=}C(COOC_2H_5)-(CH_2)_3-O}$ zukommt. — Kocht man Methyldehydrohexondicarbonsäure bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung, so zerfällt sie quantitativ in *Acetobutylalkohol* (S. 1515) und 2 Mol. Kohlensäure.

Die Darstellung des durch Einwirkung von *Trimethylenbromür* auf *Natriumbenzoylessigäther* entstehenden *Phenyldehydrohexoncarbonsäure-Aethyläthers* (s. S. 1509), $C_{14}H_{16}O_3$ = $(C_6H_5)\overline{C{=}C(COOC_2H_5)-CH_2-CH_2-CH_2-O}$, ist schon früher[1]) beschrieben worden. Haushofer hat den Aether krystallographisch untersucht und macht darüber folgende Angaben. Krystallsystem monoklin: $a:b:c = 1{,}0017:1:0{,}5914$; $\beta = 68^{0}34'$. Mäfsig grofse aber unvollständig entwickelte Krystalle mit den Combinationen: $0P$, ∞P, $P\infty$, $\infty P\infty$, $P^{1}/_{2}$, $\infty P^{1}/_{2}$. Die Verseifung des Esters erfolgt nach neueren Angaben am besten durch etwa vierstündiges Kochen mit einer mäfsig concentrirten Lösung von alkoholischem Kali, welche auf 5 g Aether 2 g KOH enthält. Die weitere Verarbeitung des Products erfolgt in bekannter Weise. Das Verhalten der *Säure* gegen Lösungsmittel wurde schon früher[2]) beschrieben. Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, in sehr fein vertheiltem Zustande wird sie jedoch von heifsem Wasser nicht unerheblich gelöst und krystallisirt beim Erkalten in feinen, farblosen Nadeln; die schönsten Krystalle erhält man durch Verdunsten einer concentrirten, ätherischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Haushofer machte darüber folgende Mittheilungen: Die *Phenyldehydrohexoncarbonsäure* krystallisirt in monoklinen Formen: $a:b:c = 2{,}6379 : 1 : 3{,}3984$; $\beta = 74^{0}\,44'$; es sind prächtig glänzende, wohl entwickelte Krystalle mit den Combinationen: $0P$, $-P$, P, $-P\infty$, $-2P\infty$, $\infty P\infty$. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene $\infty P\infty$. Die Säure löst sich leicht in fixen Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak. Das aus ihrem Ammoniumsalz

---

[1]) JB. f. 1883, 1016. — [2]) JB. f. 1883, 1017; f. 1886, 1333.

bereitete, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete *Silbersalz*, $C_{12}H_{11}O_2Ag$, löst sich schwer in siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in prächtigen, farblosen Nadeln. Das *Kupfersalz* fällt als hellgrüner, das *Bleisalz* als weifser, unlöslicher Niederschlag; Calcium- und Baryumchlorid erzeugen in der Lösung des Ammonsalzes keine Fällungen. Wird reine Phenyldehydrohexoncarbonsäure im Metallbade bei etwa 200° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung erhitzt und das erhaltene Destillat fractionirt, so erhält man *Phenyldehydrohexon*, $C_{11}H_{12}O$ $= (C_6H_5)C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}O$, als dickes, farbloses, aromatisch riechendes Oel, das fast ohne Zersetzung zwischen 249 bis 251° siedet (Druck 720 mm). Nach langem Stehen polymerisirt sich die Substanz und wird gallertartig, sie verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, ist unlöslich in kaltem Wasser, bei langem Kochen geht aber ein Theil in Lösung, indem er sich wahrscheinlich in Benzoylbutylalkohol verwandelt. Die hier als Phenyldehydrohexon beschriebene Verbindung hat Perkin früher [1]) als *Benzoyltetramethylen* aufgefafst. *Phenyldehydrohexoncarbonsäure* an demselben Orte als *Benzoyltetramethylencarbonsäure* beschrieben, löst sich in wässeriger, concentrirter Bromwasserstoffsäure (1,83) unter Wärmeentwickelung; beim Stehen der Lösung entweicht Kohlensäure und in etwa einer Stunde erstarrt das Ganze zu einem Brei von Krystallen. Dieselben bestehen aus *Benzoylbutylbromid*, $C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2Br$ (Schmelzpunkt 61°), früher *ω-Brombutylphenylketon* genannt [2]). Dieser Körper löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und leichtem Petroleumäther, fast nicht in Wasser; aus verdünntem Alkohol erhält man ihn in glänzenden, benzoësäureähnlichen, aus leichtem Petroläther in sechsseitigen Blättchen. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali geht Benzoylbutylbromid in *Phenyldehydrohexon* über; wird diese Verbindung in dem doppelten Volum sehr concentrirter Bromwasserstoffsäure gelöst und die Lösung gekühlt, so erstarrt das Ganze wieder zu einem Brei von Krystallen des *Benzoylbutylbromids*. — *Phenyl-*

[1]) JB. f. 1883, 1017. — [2]) JB. f. 1886, 1333.

dehydrohexoncarbonsäure zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser nach der Gleichung $(C_6H_5)\overline{C{=}C(COOH){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}O} + H_2O = C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH + CO_2$ in *Benzoylbutylalkohol.* Um die Säure in möglichst fein vertheiltem Zustande anzuwenden, fällt man dieselbe vorsichtig aus dem Ammoniumsalz durch verdünnte Schwefelsäure, behandelt das feine, ausgewaschene Pulver bis zur Lösung mit heifsem Wasser und kocht die Flüssigkeit sechs bis acht Stunden am Rückflufskühler; der durch wasserfreie Potasche aus der wässerigen Lösung in Oeltropfen abgeschiedene Benzoylbutylalkohol wird mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung, nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat, verdunstet. Der farblose Rückstand erstarrt bald zu einem krystallinischen Kuchen, den man rasch auf Thonplatten über Schwefelsäure im Vacuum trocknet. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden. Bleibt der Alkohol einige Stunden unter diesen Bedingungen, so verschwinden die Krystalle und es bildet sich ein farbloses Oel, indem durch Wasseraustritt *Phenyldehydrohexon* entsteht (S. 1521). Das analysirte Product war aus sieben Tage über Schwefelsäure gestandenem Benzoylbutylalkohol gewonnen.

Die Verbindung, welche W. H. Perkin jun. früher[1]) in Gemeinschaft mit G. Bellenot als *p-Nitrobenzoyltetramethylencarbonsäureäther*, jetzt[2]) als *p-Nitrophenyldehydrohexoncarbonsäure-Aethyläther* beschrieben hat, ist leicht in Aether, Benzol und Alkohol, schwer in leichtem Petroläther, nicht in Wasser löslich. Nach Haushofer gehören die schmalen, tafelförmigen Krystalle dem monoklinen Systeme an: $a : b : c = 2{,}3530 : 1 : 1{,}8530$; $\beta = 80^0\,42'$; $0P$, ∞P, $\infty \underline{P} \infty$, $- \bar{P} \infty$, $- P$. Gewöhnlich herrscht die Basis vor, verlängert in der Richtung der Axe b; manche Flächen sind unvollständig entwickelt. Die Ebene der optischen Axe und die Symmetrieebene fallen zusammen. Die durch Verseifen des Aethers entstehende Säure, die *p-Mononitrophenyldehydrohexoncarbonsäure*[1]), löst sich leicht in Benzol, Aether, Alkohol und leichtem Petroläther; am besten krystallisirt sie aus Benzol. Im kry-

[1]) JB. f. 1885, 1520. — [2]) Chem. Soc. J. 51, 735.

stallinischen Zustande ist dieselbe fast unlöslich in Wasser, im amorphen dagegen, wie sie aus dem Ammoniumsalz gefällt wird, in heifsem Wasser ziemlich löslich. Beim Erkalten scheidet sie sich in langen, farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 183° ab; dieser liegt demnach um 10° höher, als der Schmelzpunkt der aus Benzol krystallisirten Säure [1]). Die *Phenyldehydrohexoncarbonsäure* (s. o.) verhält sich ähnlich, da ihre aus Aether erhaltenen dicken Prismen bei 142 bis 144°, die aus Wasser krystallisirten Nadeln zwischen 149 bis 150° schmelzen. Eine beim Erhitzen der Säure über 200° unter Kohlensäureentwickelung entstehende neutrale Substanz hat Perkin jun. noch nicht untersucht. Die Salze der Nitrosäure sind sehr beständig. Die Lösung des Ammonsalzes giebt mit Silbernitrat das früher [1]) beschriebene *Silbersalz*, $C_{12}H_{10}NO_5Ag$, das aus heifsem Wasser in hellgelben Nadeln erhalten wird; das *Kupfersalz* ist ein hellgrüner, flockiger, das *Bleisalz* ein weifser, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Durch einen speciellen Versuch haben Perkin und Bellenot festgestellt, dafs die Einwirkung von Aethylen- bezw. Trimethylenbromid auf die Natriumderivate von p-Nitrobenzoylessigäther oder anderer ähnlicher Verbindungen im Sinne der Gleichung $2C_6H_4(NO_2)-CO-CHNa-COOC_2H_5 + C_3H_6Br_2 = C_6H_4(NO_2)C{=}C(COOC_2H_5)-(CH_2)_3-O + C_6H_4NO_2-CO-CH_2-COOC_2H_5 + 2NaBr$ verläuft.

P. C. Freer und W. H. Perkin [2]) fanden, dafs fein vertheilte *Benzoyltrimethylencarbonsäure* [3]) bei vier- bis fünfstündigem Erhitzen mit 40 Thln. Wasser auf 100 bis 110° unter Druck ein farbloses, aromatisches, selbst in heifsem Wasser fast unlösliches Oel, das *Anhydrid* des *Benzoylpropylalkohols*, $C_{10}H_{10}O$, liefert. In der ursprünglichen wässerigen Lösung scheint *Benzoylpropylalkohol* vorhanden zu sein, da daraus durch essigsaures Phenylhydrazin sofort ein öliges *Phenylhydrazinderivat* gefällt wird. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung spaltet sich der Alkohol in Anhydrid und Wasser. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Anhydridbildung vor sich geht,

---

[1]) JB. f. 1885, 1520. — [2]) Chem. Soc. J. 51, 837. — [3]) JB. f. 1883, 1018; f. 1885, 578.

rechtfertigt den Schlufs, dafs die Benzoyltrimethylencarbonsäure als *Benzoyldehydropentoncarbonsäure*, $C_6H_5C{=}C(COOH){-}(CH_2)_2{-}O$, aufzufassen sei.

In Gemeinschaft mit P. C. Freer hat W. H. Perkin [1]) ferner die Untersuchung des bei der Einwirkung von *Aethylenbromür* auf *Natriumacetessigäther* entstehenden, früher [2]) als *Acetyltrimethylencarbonsäure-Aethyläther* beschriebenen Productes von Neuem aufgenommen. Nach den Resultaten, welche die Reaction zwischen Trimethylenbromid und Natriumacetessigäther geliefert hatte, erschien es wahrscheinlich, dafs die Wechselwirkung der beiden Körper nicht wie früher vermuthet, sondern unter Bildung von *Methyldehydropentoncarbonsäureäther* verlaufe. Es ist jetzt festgestellt, dafs das bei der Destillation der sogenannten *Acetyltrimethylencarbonsäure* unter Kohlensäureabspaltung gebildete Oel [3]) ein Gemenge zweier Körper darstellt, von welchen der eine, weitaus vorwiegende, *Acetyltrimethylen* [3]) (Siedepunkt 113°), der andere, in nur geringer Ausbeute erhaltene, *Methyldehydropenton*, das Anhydrid des Acetopropylalkohols, ist. Die beiden Verbindungen verhalten sich sehr verschieden gegen Wasser von gewöhnlicher Temperatur; Acetyltrimethylen löst sich ohne Veränderung auf, während *Methyldehydropenton* unter Aufnahme der Elemente des Wassers in *Acetopropylalkohol* übergeht. Das Einwirkungsproduct von Natriumacetessigäther auf Aethylenbromid besteht demnach ebenfalls aus zwei Verbindungen: *Acetyltrimethylencarbonsäure-Aethyläther*, $(-CH_2-CH_2-){=}C(COCH_3)COOC_2H_5$, und *Methyldehydropentoncarbonsäure-Aethyläther* (s. o.). Letztere Verbindung wird nur in geringer Menge gebildet, fehlt aber zuweilen auch ganz. Der für die magnetische Rotation gefundene Werth 8,198, spricht unbedingt dafür, dafs der Aether $C_8H_{12}O_3$ als *Acetyltrimethylencarbonsäure-Aethyläther* und nicht als Vinylacetessigäther, $(CH_3CO, COOC_2H_5)CH-CH{=}CH_2$, aufzufassen sei, für welche Verbindung sich die magnetische Rotation zu 9,360 berechnen würde; aufserdem stimmt der beobachtete Werth 8,198 genügend

---

1) Chem. Soc. J. 51, 820. — 2) JB. f. 1883, 1018; f. 1886. 1332, 1333, 1397. — 3) JB. f. 1884, 1081; f. 1885, 578.

überein mit der Zahl, welche sich theoretisch aus der magnetischen Rotation des Acetyltrimethylens 5,245 und dem der Gruppe ($COOC_2H_5$–H) entsprechenden Werth (2,987) zu 8,232 berechnet. Sie haben die Darstellung des *Acetyltrimethylencarbonsäureäthers* nach Ihren früheren Angaben wiederholt und zu jedem Versuch 300 g Acetessigäther angewendet. Aus dem zwischen 180 bis 210° siedenden Antheil des Rohproductes erhielten Sie nach etwa 20 maligem Fractioniren im Colonnenapparate ein constant zwischen 195 bis 196° siedendes Product; wiederholt destillirt, besafs dasselbe bei 15° ein specifisches Gewicht von 1,05152, bei 25° von 1,0439; die specifisch-*magnetische* Rotation wurde zu 1,0100, die magnetische Molekularrotation zu 8,328 bei 16° (im Mittel) beobachtet [1]). Ein noch reineres Präparat, aus dem Silbersalz der Acetyltrimethylencarbonsäure mittelst Jodäthyl dargestellt, besafs nach wiederholter Destillation bei 15° das spec. Gewicht 1,04753, die specifisch-magnetische Rotation war = 0,9906, die magnetische Molekularrotation = 8,198 bei 15° (Mittelwerthe). Beim Vermischen und Erwärmen von reinem Acetyltrimethylencarbonsäureäther mit etwas weniger als der berechneten Menge *Phenylhydrazin* und darauf folgender Behandlung mit Wasserdampf wurde aus dem Rückstande nach mehrwöchentlichem Stehen eine Krystallmasse erhalten, die mit geschmolzener und langsam abgekühlter Zimmtsäure Aehnlichkeit hatte, sich durch Krystallisation nicht reinigen liefs und sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht auflöste; ihre Zusammensetzung entsprach annähernd der Formel $C_{14}H_{18}N_2O_2$. Bei der *Oxydation* von Acetyltrimethylencarbonsäureäther oder der Säure mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure bleibt ein Theil unverändert, der andere wird vollständig verbrannt; Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung liefert ein braunes Product, in dem nur Essigsäure nachgewiesen werden kann, und bei der Oxydation mit *Jod* in *alkalischer Lösung* erhält man hauptsächlich *Jodoform* neben beträchtlichen Mengen von Oxalsäure. Trimethylendicarbonsäure entsteht in keinem Fall. Behandelt man

---

[1]) Vgl. die JB. f. 1886, 1384 mitgetheilten, etwas abweichenden Angaben.

(50 g) rohen *Acetyltrimethylencarbonsäureäther* (Siedepunkt 190 bis 200°), gelöst im zweifachen Volum Chloroform, nach und nach mit (67 g) Phosphorpentachlorid unter jedesmaliger Kühlung mit Eiswasser, läfst die Mischung 24 Stunden stehen, giefst dann in eishaltiges Wasser, schüttelt, nachdem Phosphoroxy- und -pentachlorid zerlegt sind, mit Aether aus, so hinterläfst die schliefslich mit verdünntem Natriumcarbonat gewaschene, getrocknete ätherische Lösung ein Oel, aus dem sich beim Destilliren unter 35 mm Druck ein zwischen 135 bis 140° siedender Antheil von der annähernden Zusammensetzung $C_8H_{12}O_2Cl_2$ gewinnen läfst; selbst unter diesem geringen Druck macht sich beim Fractioniren eine geringe Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure bemerklich. Das farblose, stark riechende, beim Stehen gelb werdende Oel erleidet, wenn rein, bei der Destillation nur geringe Zersetzung. Die Entstehung des Chlorderivats scheint im Sinne folgender Gleichungen zu verlaufen: $(CH_3CO, COOC_2H_5)C{=}(-CH_2-CH_2-) + PCl_5 = (CH_3CCl_2, COOC_2H_5)C{=}(-CH_2-CH_2-) + POCl_3$; $(CH_3CCl_2, COOC_2H_5)C{=}(-CH_2-CH_2-) + HCl = (CH_3CCl_2, COOC_2H_5)CH-CH_2-CH_2Cl = CH_3CCl{=}C(COOC_2H_5)-CH_2-CH_2Cl + HCl$. Die so entstandene Salzsäure würde dann auf eine weitere Menge des ursprünglichen Chlorproductes einwirken und derart eine continuirliche Reaction stattfinden. Für die neue Verbindung wurde der Name *Chloräthylchlorcrotonsäureäther* vorgeschlagen. Durch Reduction mit überschüssigem Zinkstaub und concentrirter Salzsäure in siedender, alkoholischer Lösung entsteht daraus ein durch Wasser abscheidbares Oel, welches wie folgt in eine Säure und einen neutralen, noch nicht näher untersuchten Körper getrennt wird. Man schüttelt dasselbe mit Aether aus, behandelt die ätherische Lösung mit einem geringen Ueberschufs von Natriumcarbonat, trennt die alkalische Schicht und läfst sie nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure an einem kühlen Orte stehen. Die mit der Zeit abgeschiedenen Krystalle werden mit wenig Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet; sie erwiesen sich annähernd der Formel $CH_3CCl{=}C(C_2H_5)COOH$ entsprechend zusammengesetzt. Eine Chlor-

äthylcrotonsäure hat bereits Demarcay[1]) aus Aethylacetessigsäure-Aethyläther und Phosphorpentachlorid erhalten. Auch der Schmelzpunkt, annähernd 74 bis 75°, deutete auf das Vorhandensein dieser Verbindung. Bei der *Reduction* von Chloräthylchlorcrotonsäureäther mit 3 procentigem Natriumamalgam in weingeistiger Lösung, zuletzt in gelinder Wärme, entsteht neben einem neutralen Oel *Diäthylessigsäure*, vermuthlich nach der Gleichung $CH_3CCl{=}C(COOC_2H_5){-}CH_2{-}CH_2Cl + 3H_2 + H_2O = (C_2H_5)_2CH{-}COOH + C_2H_5OH + 2HCl$[2]). Die gleiche Säure (Siedepunkt 190 bis 195°) bildet sich, wenn Chloräthylchlorcrotonsäureäther (3 g) mit rauchender Jodwasserstoffsäure (10 ccm) und amorphem Phosphor (1 g) vier Stunden lang auf 200° im geschlossenen Rohre erhitzt wird. — Behufs Gewinnung der *Acetyltrimethylencarbonsäure*[3]) kann man die zwischen 180 bis 210° siedende Fraction des rohen Aethers mit der doppelten, theoretisch erforderlichen Menge Kalihydrat, gelöst in Methyl- oder reinem Aethylalkohol, durch fünfstündiges Kochen auf dem Wasserbade verseifen, das von Alkohol ganz befreite Product in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure zersetzen, die Lösung etwa zehnmal mit reinem Aether ausschütteln und die aus der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibende, schwach bräunliche, ölige Säure, wenn nöthig, weiter reinigen. Zur Bereitung von *Acetopropylalkohol*[4]) kocht man die in ihrem fünffachen Gewicht Wassers gelöste rohe Säure bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung, gewöhnlich etwa 14 Stunden. Die mit wasserfreiem Kaliumcarbonat gesättigte wässerige Lösung wird wenigstens 20 mal mit reinem Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Potasche getrocknet und destillirt; der Rückstand läfst sich nicht durch Destillation unter gewöhnlichem Druck reinigen, bei raschem Erhitzen unter 100 mm Druck geht er jedoch fast ohne Zersetzung zwischen 140 bis 150° über; nach zweimaliger Destillation erhält man einen constant zwischen 144 bis 145° siedenden *Acetopropylalkohol*, $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH$.

---

1) JB. f. 1877, 691. — 2) Die Gleichung des Originals ist unrichtig. — 3) JB. f. 1883, 1018; f. 1884, 1081; f. 1885, 578; f. 1886, 1332, 1397. — 4) JB. f. 1886, 1334.

Das specifische Gewicht desselben beträgt bei 15° 1,00514, bei 20° 1,00197, bei 25° 0,99896, bezogen auf Wasser gleicher Temperatur; specifisch-*magnetische* Rotation = 0,9774, magnetische Molekularrotation = 5,544 bei 25° (Mittelwerthe); der Alkohol kann übrigens nicht ganz frei von Anhydrid erhalten werden. Acetopropylalkohol ist ein dicker, farbloser, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbarer Syrup; bei langsamem Erhitzen spaltet er sich in sein Anhydrid und Wasser, die zwei Schichten bilden; dieselben vereinigen sich nach wenigen Stunden wieder zu Acetopropylalkohol. Ammoniakalische Silberlösung wird nur in der Wärme schnell, Fehling'sche Lösung in der Kälte nicht, in der Hitze sehr langsam reducirt. Rauchende, kochende Salpetersäure greift den Alkohol heftig unter Entwickelung rother Dämpfe an. Werden fünf Tropfen des Alkohols, mit zwei Tropfen concentrirter Salpetersäure gemischt, gelinde erwärmt, so tritt eine intensiv rothbraune Färbung auf, die nach Zusatz von Alkali in Gelb umschlägt. Der Alkohol giebt die Jodoformreaction. Bei langsamem Erhitzen von je 15 g reiner Acetyltrimethylencarbonsäure auf 200° im Metallbade beginnt um 120° rasche Kohlensäureentwickelung; das Hauptproduct geht bei 200° über. Ausbeute aus 75 g Säure 35 g. Durch sorgfältiges Fractioniren erhält man einen zwischen 65 und 95° und einen zwischen 95 bis 135° siedenden Antheil, während hochsiedende Condensationsproducte zurückbleiben. Aus ersterem konnten Perkin und Freer das *Anhydrid* des *Acetopropylalkohols* gewinnen, aus letzterem ein zwischen 113 bis 114° siedendes Oel, welches Sie als das früher [1]) beschriebene *Acetyltrimethylen* erkannten. Nach Perkin sen. beträgt das specifische Gewicht dieser Substanz bei 15° 0,90471, bei 20° 0,90083, bei 25° 0,89706, die specifisch-*magnetische* Rotation 1,0105, die magnetische Molekularrotation 5,245 bei 22,3° (Mittelwerthe). Der Körper besitzt die Eigenschaften eines Ketons; er löst sich langsam in saurem, schwefligsaurem Natron zu einer leicht löslichen Doppelverbindung und wirkt heftig auf Phenylhydrazin unter Bildung eines öligen Derivates. Dafs Acetyltrimethylen nicht das Anhydrid

---

[1]) JB. f. 1884, 1081; f. 1885, 578.

des Ketonalkohols ist, wurde durch einen besonderen Versuch nachgewiesen. Die Darstellung des *Acetopropylalkohols* aus *ω-Monobromäthylacetessigäther* ist schon früher von Denselben [1]) beschrieben worden, ebenso die Reduction des Alkohols zu *p-Pentylenglycol*, $CH_3{-}CH(OH){-}(CH_2)_2{-}CH_2OH$, und das aus letzterem entstehende *Anhydrid.*

A. Michael [2]) beobachtete, dafs zum *Studium der Reactionen des Guanidins* statt seines Carbonats besser eine sich wie freies Guanidin verhaltende Lösung von *rhodanwasserstoffsaurem Salz* und *Natriumäthylat* dient. Eine solche Lösung giebt in der Kälte mit *Phenylsenföl* oder *Benzil*, fast quantitativ, die von Bamberger [3]) sowie Wense [4]) beschriebenen Verbindungen, und eignet sie sich auch zu Reactionen, welche mit dem Carbonat nicht erhalten werden; so liefert sie mit *Phtalsäureanhydrid* einen in grofsen, bei 202° schmelzenden Prismen krystallisirenden Körper, $C_6H_4(COOH){-}CO{-}NHC(NH)NH_2$, mit *Cyangas* deren zwei, wovon einer lange Nadeln, der andere undeutliche, gelbe Krystalle, $(CNOH_2)_x$, bildet, die sich in Wasser etwas lösen und diesem eine ähnliche, prachtvolle Fluorescenz ertheilen, wie das Resocyanin [5]). — In Gemeinschaft mit G. M. Browne hat Derselbe das Verhalten des *Guanidins* gegen verschiedene Ester näher studirt. *Benzoësäure-Aethyläther*, eine alkoholische Lösung von *Guanidinrhodanat* (1 Mol.) und *Natriumäthylat* (2 Mol.) liefern vier verschiedene krystallinische Körper, während aus dem *Rhodanat*, *Aethylat* und *Malonsäure-Aethyläther* eine in Blättchen krystallisirende Substanz, $NH{=}C({-}NH{-}CO{-})_2{=}CH_2 . H_2O$, von gleichzeitig basischem und saurem Charakter entsteht.

A. P. N. Franchimont [6]) nahm Seine [7]) Untersuchungen über die Einwirkung wasserfreier Salpetersäure auf die Amide und Alkylamide der *fetten Säuren* wieder auf. Frühere [8]) Beobachtungen mit Essigsäurederivaten hatten ergeben, dafs die Reaction hier im Sinne folgender Gleichungen verläuft:

---

[1]) JB. f. 1886, 1334. — [2]) Am. Chem. J. 9, 219. — [3]) JB. f. 1880, 424. — [4]) JB. f. 1886, 551 f. — [5]) JB. f. 1884, 959. — [6]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 6, 140. — [7]) JB. f. 1883, 470, 636; f, 1884, 501, 1308; f. 1885, 1313. — [8]) l. c.

$$CH_3\text{-}CONH_2 + NO_2OH = CH_3COOH + N_2O + H_2O$$
$$CH_3\text{-}CONH(CH_3) + 2\,NO_2OH = CH_3COOH + N_2O + CH_3NO_3 + H_2O$$
$$CH_3\text{-}CON(CH_3)_2 + HNO_3 = CH_3COOH + (CH_3)_2NNO_2.$$

Die Bildung von Stickoxydul in den beiden ersten Fällen scheint darauf zu beruhen, dafs das primär gebildete Amid der Salpetersäure sich zersetzt, während dasselbe beständig ist, wenn, wie im dritten Fall, seine beiden Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt sind. Mit Rücksicht auf die Arbeiten von Chancel[1]) hat Er die Acetyl- oder Propionylgruppe enthaltende Verbindungen nicht weiter untersucht und theilt hierüber nur mit, dafs nicht alle von ersteren durch Salpetersäure angegriffen werden, dafs aber, bei erfolgender Einwirkung, die Reaction, abgesehen von Nebenreactionen, wie bei den Amiden verläuft, d. h. die Acetylgruppe in Form von Essigsäure abgespalten wird; das Gleiche scheint bei Propionylderivaten der Fall zu sein. Giefst man *Propionsäureanhydrid* langsam in die Salpetersäure, so wird dasselbe sofort zersetzt; statt des gesuchten, gemischten Anhydrids, CH_3 $-CH_2-CO-O-NO_2$, entsteht *Propionsäure*. — Derselbe hat ferner beobachtet, dafs beim Eintragen der Nitrate der Amide in Schwefelsäure die Einwirkung ganz dieselbe ist, wie mit Salpetersäure; das *salpetersaure Acetamid* z. B. entwickelt unter diesen Umständen bei gewöhnlicher Temperatur ein dem ganzen Stickstoffgehalt entsprechendes Volum Stickoxydul; *salpetersaures Methylacetamid* verhält sich analog; *salpetersaurer Harnstoff* liefert in der Kälte mit concentrirter Schwefelsäure gleiche Volumina Stickoxydul und Kohlensäure, das *Nitrat* des *unsymmetrischen Dimethylharnstoffs* neben Kohlensäure *Nitrodimethylamin*. Wahrscheinlich bilden sich zuerst durch den Schwefelsäureüberschufs die Sulfate, auf welche die frei gewordene Salpetersäure dann einwirkt. Die Amide selbst lösen sich in Schwefelsäure einfach auf und beim Hinzufügen auch nur eines einzigen Tropfen Salpetersäure beginnt sofort die Entwickelung von Stickoxydul. Dafs die fragliche Reaction kein Oxydationsvorgang ist, scheint dadurch bewiesen, dafs sich in ihrem Verlauf weder

---

[1]) JB. f. 1883, 1078; f. 1884, 1048.

Stickstoffdioxyd noch salpetrige Säure entwickelt. Zur Widerlegung der Annahme, es bestehe die Reaction in einer einfachen Nitrirung und die gebildeten Nitroderivate seien unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen unbeständig, unter anderen dagegen beständig, hat Er versucht, durch Einwirkung von *Acetchloramid*, $CH_3CONHCl$, auf Silbernitrit *Acetnitramid*, $CH_3CONHNO_2$, zu gewinnen. Die wohlgetrockneten und pulverisirten Substanzen wirken beim Vermischen, auch unter Abkühlung und in Gegenwart von Wasser, sehr heftig unter beträchtlicher Wärme- und Stickoxydulbildung auf einander ein; in Gegenwart einer sehr grofsen Menge trockenen Aethers entstand bei niedriger Temperatur nur Essigsäure sowie ein dem Acetamid ähnlicher Körper, neben Chlorsilber und etwas Silbernitrat. Bei einem unter Abkühlung durchgeführten Versuch schien unbeständiges Acetnitramid entstanden zu sein. Franchimont glaubt, dafs der Rest der Säure, deren Amid zur Anwendung kommt, den Verlauf der Reaction beeinflusse. — Nach noch nicht veröffentlichten Beobachtungen von van Romburgh werden zwar alle bisher untersuchten *Amide*, mit Ausnahme des Pikramids, durch wasserfreie Salpetersäure unter Bildung von Stickoxydul und der entsprechenden Säure, jedoch mehr oder weniger leicht, zersetzt. Bei den Mono- und Dimethylamiden lassen sich hinsichtlich des Einflusses, den die Natur des Säurerestes auf den Gang der Reaction ausübt, vier verschiedene Fälle unterscheiden: 1) Die Verbindungen erleiden keinerlei Veränderung, so die *Amide* der *Benzoë*- und *Nitrobenzoësäure* [1]). 2) Das monomethylirte Amid zersetzt sich in Stickoxydul, Methylnitrat und Säure, das Dimethylamid in Nitrodimethylamin und Säure, wie bei den Methylamiden der Essig-, Bernstein- und Dimethylmalonsäure [2]). 3) Das Monomethylamid liefert ein Nitroderivat, das Dimethylamid ein Nitrodimethylamin wie die Methylamide der Benzolsulfo- [3]) und Aethylsulfosäure, diejenigen der Schwefelsäure [4]) selbst und auch wahrscheinlich die der Oxalsäure [5]). 4) Das Mono-

---

1) JB. f. 1885, 1465. — 2) JB. f. 1883, 636; f. 1885, 1314 f. — 3) JB. f. 1884, 1326 f. — 4) JB. f. 1884, 1308. — 5) JB. f. 1883, 470; f. 1885, 1314.

methylamid giebt ein Nitroderivat, während bei dem Dimethylamid die eine Methylgruppe eine Oxydation erleidet und so dasselbe Nitroderivat entsteht, welches aus dem Monomethylamid hervorgeht. Beispiele hierfür sind die Methylamide der Pikrinsäure, von o- und p-Dinitro- sowie Trinitro-m-kresol [1]). Er macht darauf aufmerksam, dafs auch die mit dem Stickstoff verbundenen Alkyle einen grofsen Einflufs auf den Gang der Reaction ausüben, so dafs sich Aethylamide zuweilen anders verhalten als Methylamide; in sehr niederer Temperatur kann die Reaction jedoch manchmal so geleitet werden, dafs sie analog wie bei den Dimethylamiden, d. h. unter Bildung von *Nitrodiäthylamin*, verläuft. Diese vielleicht schon von van Romburgh beobachtete Verbindung hat Franchimont aus *unsymmetrischem Diäthylharnstoff* dargestellt. Sie bildet eine fast farblose, sehr schwach riechende, unter 757 mm Druck bei 206,5° siedende Flüssigkeit (Thermometer ganz im Dampf).

Berthelot und André veröffentlichten die Resultate Ihrer früheren [2]) Versuche über die Einwirkung von Salzsäure, Magnesia, Aetznatron und Wasser auf die *Amide von Fettsäuren u. s. w.* an anderen Orten [3]). Es wird aus diesen Körpern durch Aufnahme der Elemente des Wassers wieder Ammoniak zurückgebildet, besonders leicht in Gegenwart von Basen oder auch von starken Säuren. *Kaliumcyanat* wird, während es gegen verdünnte Alkalien ziemlich beständig ist, durch verdünnte Salzsäure sofort, sogar in der Kälte, unter Salmiakbildung und Entwickelung von Kohlensäure zerstört; die hierbei entwickelte *Wärme*menge beträgt + 28,8 cal. *Blausäure* wird in der Kälte durch concentrirte Salzsäure in ähnlichem Sinne zersetzt, die frei werdende *Wärme*menge ist = + 11,15 cal. Es darf zur Bestimmung fertig gebildeten Ammoniaks in Flüssigkeiten, welche amidartige Körper enthalten, Salzsäure, selbst verdünnte, nicht angewandt werden. Sie weisen darauf hin, dafs *Ammoniumsalze* selbst durch Wasser unter Ammoniakabspaltung *dissociirt* werden,

---

[1]) JB. f. 1883, 705; f. 1884, 700 f. — [2]) JB. f. 1886, 1291. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 47, 840; Ann. chim. phys. [6] 11, 317.

was durch neue Versuche bestätigt wurde; dieser Umstand verdient Berücksichtigung bei analytischen Bestimmungen mit complicirten organischen Stoffen, welche bei der Destillation mit Wasser geringe Quantitäten Ammoniak liefern. Die Wirkung der Säuren besonders hängt von der Natur des Amides ab, sie wächst rasch mit der Temperatur und Concentration, nicht so sehr wegen des Wechsels der chemischen Kraft, welche die Ursache der Reaction ist, als wegen der häufigeren Berührung, in welche die in der Flüssigkeit befindlichen Moleküle der Säure und des Amids in der Zeiteinheit mit einander kommen. Die zersetzende Wirkung, welche verdünnte Salzsäure in der Kälte auf Amide ausübt, ist in manchen Fällen viel energischer, als die Wirkung äquivalenter Mengen von Kali oder Natron bei gleichen Bedingungen der Temperatur und Concentration; in anderen Fällen, wie z. B. beim *Asparagin*, erfolgt die Zersetzung leichter durch Natron als durch Salzsäure. *Asparaginsäure*, die nicht ein Amid, sondern ein Amin ist, verhält sich anders als ihr normales Amid, das Asparagin; die gereinigte Säure giebt bei einstündigem Kochen mit Wasser kein Ammoniak ab, ebensowenig mit Magnesia; verdünnte Salzsäure bewirkte nach vier Stunden in der Kälte nur die Abspaltung von etwa 0,001 des Ammoniaks. *Harnsäure*, eine Stunde mit Magnesia gekocht, wurde nicht zersetzt; wurde dieselbe in der Kälte zwei Stunden lang mit zehnprocentiger Salzsäure zerrieben, so konnte aus dem Filtrat durch Destillation mit Wasser und überschüssiger Magnesia 0,01 des ganzen Stickstoffgehaltes als Ammoniak gewonnen werden. Die Amide der Alkohole und Alkoholsäuren oder deren complexere Derivate regeneriren viel schwieriger Ammoniak, und bei Zersetzung der letzteren entstehen oft wenig- oder nichtflüchtige Basen, deren Menge sich nicht durch Destillation mit Magnesia bestimmen läfst. Dafs die Verhältnisse bei Amin-Amiden weniger einfach sind, ergiebt sich aus den Versuchen mit dem Asparagin.

G. Körner und A. Menozzi[1]) prüften das von Ihnen

[1]) Gazz. chim. ital. 17, 226; Chem. Centr. 1887, 780 Ausz.

früher [1]) aufgefundene Verfahren, aus gewissen stickstoffhaltigen Verbindungen den Stickstoff gleichzeitig mit der in dieselben eingeführten Methylgruppe abzuspalten, auf seine allgemeine Anwendbarkeit. Die aus natürlichem, linksdrehendem *Leucin* erhaltene ungesättigte Säure [2]), $C_6H_{10}O_2$, haben Sie als *Dehydroisobutylessigsäure* erkannt, da sie durch Anlagerung von Bromwasserstoff und darauf folgende Reduction in *Isobutylessigsäure* übergeht. Aus *α-Alanin* erhielten Dieselben durch Spaltung des methylirten Productes *Acrylsäure*, aus *α-Amidonormalbuttersäure* *α-Crotonsäure* (Schmelzpunkt 72°). Es ist Ihnen auch gelungen, die Reaction umzukehren, indem Sie auf die Ester der ungesättigten Säuren — Fumar- und Maleïnsäureäther — alkoholisches Ammoniak einwirken ließsen. Als Sie 10 g *Fumarsäure-Aethyläther* (aus dem Silbersalz und Jodäthyl) mit etwa 40 g alkoholischen, 12 procentigen Ammoniaks sieben bis acht Stunden erhitzten, entstand als Hauptproduct *Asparaginsäure-Diäthyläther*, aufserdem ein kaum gefärbtes, krystallinisches und ein diesem anhängendes syrupöses Product. Die abgegossene Flüssigkeit lieferte, von Alkohol und Ammoniak und dann durch Behandeln mit Wasser von syrupöser Substanz befreit, beim Ausschütteln mit Aether die neue Verbindung in Form eines farblosen, stark lichtbrechenden Oeles. Dasselbe ist schwerer als Wasser, in verdünnten Säuren löslich und durch Alkalien wieder fällbar, durch welches Verhalten es leicht von Fumarsäureäther getrennt werden kann. Der Asparaginsäure-Diäthyläther siedet bei vorsichtiger Destillation kleiner Mengen im luftverdünnten Raume (25 mm Druck) zwischen 150 bis 154°. Die oben erwähnte krystallinische Substanz sprechen Sie für *Asparaginsäureïmid*, $(-CO-CH(NH_2)-CH_2-CO-)=NH$, an. Dieselbe bildet, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heifsem umkrystallisirt, kleine, glänzende, in kaltem Wasser äufserst schwer, in Alkohol und Aether unlösliche Nadeln, die sich bei 250° zu schwärzen beginnen. Ihre wässerige Lösung reagirt neutral; beim Kochen mit Barythydrat giebt die Verbindung die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak ab und es ent-

[1]) JB. f. 1881, 823; f. 1883, 1026. — [2]) JB. f. 1883, 1027

steht die *inactive Asparaginsäure* von Dessaignes[1]) und Pasteur[2]); alkoholisches Ammoniak wirkt zwischen 100 bis 105° nicht merklich ein, durch wässeriges Ammoniak wird unter gleichen Umständen innerhalb 12 bis 15 Stunden Lösung herbeigeführt — es bildet sich *Asparagin* und eine stark saure Substanz, wahrscheinlich ein Gemisch von Asparagin und Asparaginsäure; letztere kann aus der mit basisch essigsaurem Blei entstehenden weifsen, voluminösen Fällung, das Asparagin aus dem entbleiten Filtrat gewonnen werden. Durch mehrstündiges Behandeln des *Asparaginsäure-Diäthyläthers* mit wässerigem Ammoniak bei 100° geht derselbe in das mit dem natürlichen identische *Asparagin* über; dasselbe enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 100° entweicht. Die wässerige, wie die concentrirte ammoniakalische Lösung sind optisch inactiv, die Krystalle nach La Valle hemiëdrisch; rechts- und links-hemiëdrische Formen treten in annähernd gleicher Zahl auf — manchmal auch aus einem rechts- und einem links-hemiëdrischen Krystall bestehende Zwillinge. Das Vorhandensein gleicher Mengen beider Modificationen erklärt die optische Inactivität der Lösung. *Maleïnsäure-Aethyläther* lieferte ebenfalls gleiche Mengen von beiden activen Modificationen des Asparagins; ähnlich verhielten sich die Aether einiger *Pyrocitronensäuren*, während aus *Zimmtsäure-Aethyläther* anscheinend *Phenyllactimid* entstand. Bei Anwendung von Methyl- und Dimethylamin wurden *Methyl*- beziehungsweise *Dimethylasparaginsäure* gewonnen.

E. Hjelt[3]) fand Seine Vermuthung, dafs die Gegenwart *metallischen Natriums* die Bildung von *Säureaniliden* aus *Estern* und Anilin begünstige, bestätigt. Ist die Reaction durch eine relativ geringe Menge des Metalls eingeleitet, so vollendet sie sich unter Alkoholabspaltung von selbst. Durch einen besonderen Versuch stellte Er fest, dafs Natriumäthylat bei längerem Erhitzen keine Umsetzung zwischen (Oxal-) Aether und Anilin bewirkt. Als Er dagegen in eine auf dem Sandbade erwärmte Mischung von 10 g

---

[1]) JB. f. 1852, 466. — [2]) JB. f. 1851, 388. — [3]) Finska Vetensk-Soc. Öfversigt 29, 1.

(1 Mol.) *Oxalsäure-Aethyläther* und 13 g (2 Mol.) Anilin 0,4 g metallischen Natriums in kleinen Stücken einführte, verdickte sich die Masse nach einigen Minuten unter Gasentwickelung derart, dafs Natrium nicht weiter angegriffen wurde. Das abgeschiedene krystallinische, mit Alkohol und Wasser ausgewaschene Reactionsproduct (10 g) erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Benzol als *Oxanilid.* Dieselbe Mischung, ohne Zusatz von Natrium eine Stunde lang gekocht, hinterliefs nach dem Auswaschen der in der Kälte theilweise erstarrten Masse nur 2 g Oxanilid. Bei Anwendung von 1 Mol. Anilin auf 1 Mol. *Phtalsäure-Aethyläther* (5 g) und einer geringen Menge Natrium wurden 1,6 g *Phtalanil* (Schmelzpunkt 201°), ohne Natrium, nach einstündigem Kochen nur 0,3 des Anils gewonnen. 5 g *Bernsteinsäure-Aethyläther* und 6 g (2 Mol.) Anilin lieferten, mit Natrium einige Minuten erwärmt, 0,5 g *Succinanilid*, ohne Natrium nach zweistündigem Kochen dagegen nur 0,2 g Anilid. Aus 5 g *Benzoësäure-Aethyläther* wurden mit Natrium unter obigen Umständen 0,8 g *Benzanilid*, ohne Natriumzusatz bei fünfstündigem Kochen nur 0,5 g dieser Verbindung erhalten.

A. Michael [1]) untersuchte das Verhalten von *Natriumacet-* und *Natriummalonsäure-Aethyläther* gegen eine Reihe anderer Körperclassen. Die Natriumderivate reagiren mit *Aldehyden* in anderer Weise, als die Aether selbst mit diesen in Gegenwart von Condensationsmitteln [2]). Beim Vermischen von *Benzaldehyd* mit einer alkoholischen Lösung von *Natriumacetessigäther* [3]) im Aequivalentverhältnifs entsteht eine krystallinische Abscheidung; giefst man das Product nach einem Tage in Wasser, zieht mit Aether aus, säuert den Rückstand an und reinigt das erhaltene, bald erstarrende Oel durch Umkrystallisiren aus Benzol und Alkohol, so erhält man weifse, flache, prismatische, bei 126 bis 127° schmelzende, in verdünnten Alkalien lösliche, mit Endflächen versehene Tafeln, $C_{22}H_{22}O_7$, entstanden nach den Gleichungen $C_6H_5CHO + CH_3-CO-CHNa-COOC_2H_5 = C_{13}H_{15}NaO_4$;

---

1) Am. Chem. J. 9, 124; J. pr. Chem. [2] 35, 449. — 2) JB. f. 1883, 963. — 3) Die Natriumverbindungen wurden nach Conrad und Limpach, JB. f. 1878, 706. bereitet.

$2 C_{13}H_{15}NaO_4 = C_{22}H_{20}Na_2O_7 + (C_2H_5)_2O$. Mit *Ketonen* reagiren die oben genannten Natriumverbindungen erst bei 100° unter Druck, wobei sich krystallinische Körper bilden; mit *Senfölen* der Fett- und aromatischen Reihe liefern sie *substituirte Thioamide.* So erhielt Michael beim Vermischen von *Phenylsenföl* mit einer alkoholischen Lösung von *Natriummalonsäure-Aethyläther* farblose, rhombische Prismen mit Domen, bestehend aus einem Additionsproduct $C_{14}H_{16}SNO_4Na$, dessen wässerige Lösung beim Ansäuern einen gelben Niederschlag $C_{14}H_{17}SNO_4$, das *Monothioanilid* des *Methenyltricarbonsäureäthers*, lieferte: $CHNa(COOC_2H_5)_2 + C_6H_5NCS = CH(CSNNaC_6H_5)(COOC_2H_5)_2$; $CH(CSNNaC_6H_5)(COOC_2H_5)_2 + HCl = CH(CSNHC_6H_5)(COOC_2H_5)_2 + NaCl$. Aus wenig Alkohol umkrystallisirt, schmolzen die hellgelben, langen, sich selbst in hoher Temperatur nicht zersetzenden Nadeln zwischen 59,5 bis 60,5°. — Mit *Phenylisocyanat* verläuft die Reaction complicirter; dasselbe reagirt mit solcher Heftigkeit auf *Natriummalonsäureäther*, dafs die alkoholische Lösung dabei fast ins Sieden geräth. Filtrirt man nach einiger Zeit von dem ausgefallenen Salze ab, verdünnt das Filtrat mit Wasser und säuert an, so erhält man ein theilweise erstarrendes Oel. Die daraus durch Absaugen gewonnene feste Verbindung liefert nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol lange, prismatische, bei 123 bis 124° schmelzende Nadeln des *Monoanilids* des *Methenyltricarbonsäureäthers*: $CHNa(COOC_2H_5)_2 + C_6H_5NCO = CH(CONNaC_6H_5)(COOC_2H_5)_2$; $+ HCl = CH(CO-NHC_6H_5)(COOC_2H_5)_2 + NaCl$. Das oben erwähnte Salz gab beim Ansäuern seiner wässerigen Lösung eine bald erstarrende Fällung; durch Umkrystallisiren derselben aus Alkohol wurden grofse, orangefarbige, zwischen 171,5 bis 172° schmelzende Platten von der Zusammensetzung $C_{12}O_3H_9N$ gewonnen. Möglicherweise ist dieser Körper aus der Verbindung $C_{14}O_5H_{17}N$ durch Abspaltung von Wasser und Alkohol entstanden. Mit *Anhydriden zweibasischer Säuren* vereinigen sich die Natriumderivate der Ester zu Salzen von *Ketonsäuren*. So entsteht beim Vermischen einer heifsen, absolut alkoholischen Lösung von *Phtalsäureanhydrid* und *Natracetessigäther* allmählich eine Aus-

scheidung langer, weifser Nadeln. Werden diese nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig absolutem Alkohol in Wasser gelöst, die Lösung angesäuert, mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und ihr Rückstand im Vacuum der Destillation auf dem Wasserbade unterworfen, so resultirt eine schwere, farblose, schon bei wenig über 100° langsam, rasch im Vacuum bei 140° zerfallende, in Alkalien lösliche, durch Säuren unverändert ausfallende Flüssigkeit $C_{14}H_{14}O_6$: $C_6H_4=(-CO-O-CO-) + CH_3-CO-CHNa-COOC_2H_5 = C_6H_4(COONa)[CO-CH(CO-CH_3, COOC_2H_5)]$; $+ HCl = C_6H_4(COOH)[CO-CH(CO-CH_3, COOC_2H_5)] + NaCl$. Beim Einleiten von *trockenem Kohlensäureanhydrid* in eine alkoholische Lösung von *Natriummalonsäureäther* bildet sich eine krystallinische Verbindung, wahrscheinlich $CH(COONa)(COOC_2H_5)_2$; nach mehrmaligem Waschen mit absolutem Alkohol zerfällt dieselbe schon durch kaltes Wasser im Sinne der Gleichung $CH(COONa)(COOC_2H_5)_2 + H_2O = CH_2(COOC_2H_5)_2 + NaHCO_3$. Aehnlich wie Kohlensäure wirkt *Schwefelkohlenstoff* auf das Natriumderivat. Beim Mischen erstarrt die Masse zu schönen, gelben Blättern, welche, im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung $C_8H_{10}O_4S_2Na_2$ zeigen, entsprechend: $2\,CHNa(COOC_2H_5)_2 + CS_2 = CNa(CSSNa)(COOC_2H_5)_2 + CH_2(COOC_2H_5)_2$. Mit Säuren giebt die wässerige Lösung des Natriumsalzes ein schweres, übelriechendes Oel. — Verschieden von den genannten Anhydriden reagirt *Schwefligsäureanhydrid* mit *Natriummalonsäureäther*; der entstehende krystallinische Niederschlag löst sich in Wasser ohne Zersetzung und beim Ansäuern entwickelt sich schweflige Säure. Das Salz ist *äthylschwefligsaures Natron*: $CHNa(COOC_2H_5)_2 + SO_2 + C_2H_5OH = CH_2(COOC_2H_5)_2 + SO(ONa)(OC_2H_5)$. Behandelt man in reinem Benzol suspendirten, festen Natriummalonsäureäther mit dem Gas, so scheint ein *sulfinsaures* Salz zu entstehen. — Auch *Phosphorsäureanhydrid* wirkt unter gleichen Bedingungen auf das Natriumderivat.

Ferner hat Derselbe[1]) das Verhalten von *Phenolen* gegen die *Natriumverbindungen* der *Aether* geprüft. Er beobachtete die

---

[1]) Am. Chem. J. 9, 127; J. pr. Chem. [2] 35, 454.

Bildung ähnlicher, zur Cumarinreihe gehörender Condensationsproducte, wie dieselben durch Erhitzen von Chlorzink mit Acetessigäther und Resorcin [1]) oder anderen Phenolen gewonnen werden, auch beim Stehen der Phenole mit alkoholischem *Natriumacetessigäther.* Als Er fein gepulvertes *Resorcin* in eine alkoholische Lösung des Aethers eintrug, zeigte dieselbe bald schöne, blaue Fluorescenz; die nach einigen Tagen mit Wasser verdünnte Flüssigkeit gab nach dem Ansäuern einen Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 185° schmolz und in jeder Weise dem *Resocyanin* (*β-Methylumbelliferon* [2]) glich. Die Bildung dieser Verbindung in der Kälte scheint Michael besonders wegen der dabei stattfindenden Condensation bemerkenswerth, die Er darauf zurückführt, dafs Verbindungen, welche Natrium und die Carbäthoxylgruppe in der δ-Stellung enthalten, geneigt seien, Natriumäthylat abzuspalten nach dem Schema: $C_6H_4(OH)_2$ + CH_3–CO–CHNa–$COOC_2H_5$ = $C_6H_3(OH)_2$–C(OH, CH_3)–CHNa–$COOC_2H_5$ = C_6H_3(OH, ONa)–C(OH, CH_3)–CH_2–$COOC_2H_5$ = C_6H_3(OH)=[–O–CO–CH–C(CH_3)–] + $NaOC_2H_5$ + H_2O = C_6H_3(ONa)=[–O–CO–CH–C(CH_3)–] + C_2H_5OH + H_2O. Die nähere Untersuchung einer beim Auflösen von *Resorcin* in alkoholischem *Natriummalonsäureäther* unter Auftreten einer schön grünlichblauen Fluorescenz entstehenden Verbindung behält sich Michael vor; man erhält letztere durch Ansäuern der nach mehrtägigem Stehen in Wasser gegossenen Lösung in bronzefarbigen Nadeln, welche sich in Alkalien, jedoch ohne Fluorescenz, lösen; der diese bedingende Körper wird, gemischt mit Resorcin, durch Ausschütteln des Filtrats mit Aether gewonnen. *Schwefelblumen* lösen sich in alkoholischem *Natriummalonsäureäther* in der Kälte ohne oder unter nur geringer Einwirkung auf; beim Erhitzen der Lösung im Wasserbade entsteht ein reichlicher, krystallinischer Niederschlag, der beim Behandeln mit Säure unzweifelhaft *Thiotartronsäure-Aethyläther* als schweres, widerlich riechendes Oel liefert. — Beim Erhitzen von *Schwefelblumen* mit Malonsäureäther zum Kochen löst sich der Schwefel unter Bil-

[1]) JB. f. 1883, 1065. — [2]) JB. f. 1883, 1065; f. 1884, 959.

dung von Schwefelwasserstoff. — *Harnstoff* erzeugt mit den genannten Natriumderivaten sehr glatt *Ureïde*. Er löst sich, fein gepulvert in eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäureäther eingetragen, beim Schütteln auf; nach einiger Zeit — sogleich, wenn statt festen Harnstoffs eine warme, alkoholische Lösung angewendet wird — scheidet sich ein krystallinisches *Natriumsalz*, $C_4H_3NaN_2O_3$, ab, das, aus Wasser umkrystallisirt, sternförmige Gruppen rhombischer, zugespitzter Prismen bildet. Durch Zersetzen seiner wässerigen Lösung mit verdünnter Salzsäure entsteht in sehr guter Ausbeute *Barbitursäure*, $C_4H_4N_2O_3$:

$CHNa(COOC_2H_5)_2 + CO(NH_2)_2 = \overline{CHNa-CO-NH-CO-NH-CO} + 2\,C_2H_5OH$. — *Sulfoharnstoffe* lassen *Sulfoureïde* entstehen. Eine heifse, alkoholische Lösung von *Sulfoharnstoff* erzeugt mit *Natriummalonsäureäther* sofort eine krystallinische Fällung, die durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin sie schwerer löslich ist als das barbitursaure Salz, in rhombische, flache Platten, $C_4NaH_3N_2S$, übergeht. Mit Salzsäure entsteht daraus *Sulfobarbitursäure*, aus Wasser flache, sechsseitige, in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliche Blättchen: $CHNa(COOC_2H_5)_2 + CS(NH_2)_2 = \overline{CHNa-CO-NH-CS-NH-CO} + 2\,C_2H_5OH$. Natriumhaltige *Condensationsproducte* entstehen auch bei der Einwirkung von *Aldehydammoniak* auf die Natriumderivate der Ester. So löst sich fein gepulvertes *Aldehydammoniak* in alkoholischem *Natracetessigäther* und die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei langer, weifser Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus wenig absolutem Alkohol gereinigt werden können. Das Salz zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Bildung des nach der Formel $C_8H_{12}O_2NNa$ zusammengesetzten Körpers erfolgt im Sinne der Gleichungen $CH_3CH(OH)NH_2 + CH_3-CO-CHNa-COOC_2H_5 = C_8H_{16}O_4NNa = C_8H_{12}NaO_2N + 2\,H_2O$. — *Amide* reagiren ebenfalls, indem sich Alkohol abspaltet unter Bildung von Natriumderivaten. Beispielsweise löst sich *Acetamid* (2 Mol.) leicht in alkoholischem *Natriummalonsäureäther* (1 Mol.); es entsteht nach der Gleichung $2\,CHNa(COOC_2H_5)_2 + 2\,CH_3COONH_2 = C_7O_4Na_2N_2H_8 + CH_2(COOC_2H_5)_2 + 2\,C_2H_5OH$ eine aus Alkohol krystallisirbare

Verbindung. Michael sucht die Ursache der vier letzten Reactionen in der mehr ausgeprägten sauren Natur der entstehenden Körper gegenüber den angewandten Verbindungen und in dem Umstande, dafs ihre Salze in Alkohol unlöslich sind. Seine Vermuthung wurde bestätigt durch das Verhalten von *Oxaläther* gegen *Harnstoff*, *Phenylhydrazin*, *Aldehydammoniak*, *Guanidin* und *Acetamid* in Gegenwart von *Natriumäthylat*; der Aether reagirt unter diesen Bedingungen wie die beiden zuerst angewandten. In einer Lösung von *Harnstoff* in absolut alkoholischem Natriumäthylat entsteht beim Versetzen mit *Oxaläther* (alle Körper im Aequivalentverhältnifs angewandt) sofort fast quantitativ ein weifser Niederschlag des Natriumsalzes der *Parabansäure*: $(COOC_2H_5)_2 + CO(NH_2)_2 + C_2H_5ONa = (CO)_2{=}(-NNa-CO-NH-) + 3\,C_2H_5OH$. *Phenylhydrazin*, statt Harnstoff, reagirt selbst bei 0° heftig unter Bildung eines krystallinischen Niederschlages: $(COOC_2H_5)_2 + C_6H_3N_2 + C_2H_5ONa = CO(N_2H_2C_6H_5)COONa + 2\,C_2H_5OH$ [1]). Die aus dem Salze mittelst Salzsäure abgeschiedene *Säure* bildet weifse, zwischen 169 bis 170° schmelzende Prismen. Beim Versetzen von *Guanidin* und Natriumäthylat mit *Oxaläther* hat Er ebenfalls die Bildung eines krystallinischen, 34 Proc. Natrium enthaltenden Salzes beobachtet, welches aus wenig Wasser krystallisirt werden kann. Mit Salzsäure entsteht daraus ein krystallinischer, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslicher Körper, der sich in hoher Temperatur ohne zu schmelzen zersetzt. Qualitative Versuche haben ergeben, dafs *Oxaläther* in Gegenwart von Natriumäthylat auch auf *Sulfoharnstoff*, *Cyanamid*, *Amidine* und *Hydroxylamin* in ähnlicher Weise einwirkt. Schwach basische oder saure Körper scheinen sich in Gegenwart von Natriumäthylat gegen Oxaläther wie starke Basen zu verhalten und darf bei einigen dieser Fälle die Existenz von natriumhaltigen Derivaten vorausgesetzt werden. Die neue Reaction verdient erhöhtes Interesse durch die Thatsache, dafs *Kohlensäure-*, *Essig-*, *Bernstein-* und *Weinsäureäther* sich dem *Oxaläther* analog verhalten und alle Aether

[1]) $+ C_2H_4$? Die in den Originalen stehenden Gleichungen sind falsch. (*F.*)

organischer Säuren, die nicht durch Natriumäthylat zersetzt werden, eine ähnliche Condensationsfähigkeit zeigen, wie Michael in Gemeinschaft mit E. A. de Schweinitz feststellen konnte. Sie erhielten aus *Kohlensäure-Aethyläther*, Natriumäthylat und *Harnstoff Allophansäureäther*, mit *Bernsteinsäureäther* die Verbindung $(-CH_2-CO-NNa-CONH_2)_2$, aus *Harnstoff*, Natriumäthylat und *Benzil* den Körper $C_6H_5-CO-C(N-CONH_2, C_6H_5)$, aus *Acetamid* und *Oxaläther Acetyloxaminsäure*. Auf schwach basische Verbindungen, wie *m-Mononitroanilin*, wirken organische Ester für sich nicht, wohl aber in Gegenwart von Natriumäthylat ein. *Oxaläther* erzeugt damit unter diesen Umständen den Körper $CO(NHC_6H_4NO_2)-COOC_2H_5$.

Derselbe[1]) hat in dem Verhalten der *Aether ungesättigter, organischer Säuren*, sich direct mit *Natriumderivaten organischer Körper* zu vereinigen, eine neue Methode zur *Synthese gesättigter, kohlenstoffreicherer Verbindungen* gefunden. Er nimmt an, es werde bei diesen Reactionen einerseits Natrium, andererseits der negative Theil, dieser in der β-Stellung, direct an die ungesättigten Kohlenstoffatome angelagert. Zunächst hat Derselbe die Einwirkung von *Natriummalonsäure-* auf *Zimmtsäure-Aethyläther* untersucht, indem Er 4,6 g Natrium in 50 g absoluten Alkohols löste, 32 g *Malonsäure-Aethyläther*, dann die molekulare Menge (34 g) *Zimmtsäure-Aethyläther* zufügte. Die entstandene schwach gelbe Lösung erhitzte Er im geschlossenen Rohre sechs Stunden hindurch auf dem Wasserbade, hierauf offen bis fast zur Entfernung des Alkohols auf 100°, zog die verdünnte, angesäuerte Flüssigkeit mit Aether aus, trocknete den Auszug mit Chlorcalcium und unterwarf den Verdunstungsrückstand der Destillation. Als Hauptproduct erhielt Er ein schweres, zwischen 305 bis 310° unter theilweiser Zusetzung siedendes Oel, beim Fractioniren des Rohproductes unter 15 mm Druck (Oelbad 260°) eine bei 213 bis 215° fast unverändert siedende Flüssigkeit $C_{18}H_{24}O_6$, entstanden im Sinne der Gleichungen $C_6H_5CH{=}CH-COOC_2H_5 + NaHC(COOC_2H_5)_2 = C_6H_5CH(CHNa-COOC_2H_5)-CH(COOC_2H_5)_2$; $+ H_2O = C_6H_5CH(CH_2$

[1]) Am. Chem. J. 9, 112; J. pr. Chem. [2] 35, 349.

$-COOC_2H_5)-CH(COOC_2H_5)_2 + NaOH$. Die Verbindung wird noch leichter, mit fast theoretischer Ausbeute erhalten, wenn das oben beschriebene Gemenge nach mehr (fünf-)tägigem Stehen in Wasser gegossen und weiter verarbeitet wird. Es ist zum Verseifen des Aethers nöthig, die doppelte der berechneten Alkalimenge in concentrirter, wässeriger Lösung anzuwenden und mehrere Stunden zu kochen; noch besser verseift man mit concentrirtem, wässerigem Barythydrat, säuert die Lösung des entstandenen Baryumsalzes mit Salzsäure an und schüttelt mit Aether aus. Das aus demselben hinterbleibende, schwere Oel wird erst nach mehrtägigem Erhitzen im Wasserbade, viel schneller bei 110° unter beständiger Entwickelung von Kohlensäureanhydrid fest. Die nach den Gleichungen $C_6H_5CH(CH_2-COOC_2H_5)-CH(COOC_2H_5)_2 + 3KOH = C_6H_5CH(CH_2-COOK)-CH(COOK)_2 + 3C_2H_5OH$ und $C_6H_5CH(CH_2-COOH)-CH(COOH)_2 = C_6H_5CH(CH_2-COOH)_2 + CO_2$ entstandene *Phenylglutarsäure* wird am besten aus kochendem Benzol unter Zusatz einiger Tropfen Essigäther umkrystallisirt. Sie bildet schräg abgestumpfte, bei 137,5 bis 138,5° schmelzende Prismen, ist unlöslich in Wasser, wenig in Benzol, leicht löslich in Alkohol und Essigäther. Das lichtbeständige *Silbersalz*, $C_{11}H_{10}O_4Ag_2$, bildet einen weifsen, amorphen, in heifsem Wasser fast unlöslichen Niederschlag, der sich bei 100° ohne Zersetzung trocknen läfst. Aus dem *neutralen Ammoniumsalz* wurden ferner dargestellt das *Kupfersalz*, ein blauer, amorpher, schwer in heifsem Wasser löslicher Niederschlag; das amorphe *Bleisalz*, das sich beim Erhitzen mit Wasser in Bündel kleiner, abgestumpfter, wenig in Wasser löslicher Prismen verwandelt. *Quecksilberoxydulnitrat* erzeugt einen weifsen, in heifsem Wasser unlöslichen Niederschlag, das entsprechende *Oxydsalz* erst beim Erhitzen eine körnige Fällung, *Zinnchlorür* fällt grofse, farblose, gestreifte, flache Prismen mit schief abgestumpften Enden; dieselben lösen sich in heifsem Wasser. Die durch Eisenchlorid entstehende salmfarbige Fällung ist in letzterem unlöslich, Baryum- und Magnesiumsalze geben keinen Niederschlag. — Analog wie Natriummalonsäureäther verhält sich *Natriumacetessigäther* gegen *Zimmtsäureäther* in der Kälte. Löst man 2,6 g

Natrium in 30 g absoluten Alkohols, fügt 14,8 g *Acetessig-*, dann 20 g *Zimmtsäureäther* zu, läfst fünf Minuten stehen, vertreibt den gröfsten Theil des Alkohols auf dem Wasserbade und entfernt aus dem mit Wasser behandelten Rückstande durch Aether ein ungelöst gebliebenes Oel, so scheidet sich aus der angesäuerten Flüssigkeit ein sehr schwerer, öliger, allmählich fest werdender Körper der Formel $C_{15}H_{16}O_4$ ab, entstanden nach den Gleichungen $C_6H_5CH{=}CH{-}COOC_2H_5 + CH_3{-}CO{-}CHNa{-}COOC_2H_5 = C_6H_5CH(CHNa{-}COOC_2H_5){-}CH(CH_3CO, COOC_2H_5) = C_{15}H_{16}O_4 + C_2H_5ONa$. Derselbe kann auch durch sofortiges Ausziehen der sauren Masse mit Aether, aus diesem in feinen, noch aus wenig Alkohol umzukrystallisirenden Nadeln gewonnen werden. Das von letzteren ablaufende Filtrat enthält noch eine bedeutende Menge der Substanz, die durch Verdampfen oder besser Trocknen der Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium, wodurch sie fast vollständig gefällt wird, gewonnen werden kann. Die Verbindung schmilzt zwischen 140 bis 141° [1]), krystallisirt aus Alkohol in langen, weifsen Nadeln, ist unlöslich in Wasser, in kaltem Alkohol und wasserhaltigem Aether mäfsig, in heifsem Alkohol leicht löslich, fast unlöslich in wasserfreiem Aether. Der Körper löst sich in Alkalien und heifsen Alkalicarbonaten auf; aus seiner mit Ammoniak neutralisirten Lösung fallen durch Silbernitrat kleine, concentrisch gruppirte, weifse Prismen des *Silbersalzes* $C_{15}H_{15}AgO_4$. Dieselben sind unlöslich in Wasser, sehr lichtempfindlich und zersetzen sich bei 100°; durch *Kupfernitrat* entsteht in einer solchen Lösung eine grüne, amorphe, unter heifsem Wasser erweichende Fällung, *Quecksilberchlorid* erzeugt einen weifsen, körnigen, in Wasser unlöslichen, *Bleinitrat* einen amorphen, mäfsig in heifsem Wasser löslichen Niederschlag, der mit wenig Wasser nur erweicht; Baryum- und Magnesiumchlorid geben keine, *Eisenchlorid* eine dunkelbraune, schwer in heifsem Wasser lösliche Fällung. — Auch das Verhalten des *Natriumacetessigäthers* zu *Citraconsäureäther* hat Derselbe studirt. Bringt man zu einer Lösung von 2,6 g *Natrium* in 30 g absoluten Alko-

[1]) In der einen Originalabhandlung steht 139,5 bis 140,5°.

hols 15 g *Acetessig-*, dann unter Kühlung 21,4 g *Citraconsäure-Aethyläther*, erhitzt die Lösung, bis fast aller Alkohol verjagt ist, auf dem Wasserbade und behandelt den angesäuerten Rückstand mit Aether, so nimmt dieser zwei Verbindungen auf, die sich durch Ausschütteln mit wässerigem Natriumcarbonat trennen lassen. Die ätherische Schicht liefert nach mehrmaligem Fractioniren im Vacuum ein schweres, farbloses, unter 26 mm bei 173 bis 174° siedendes Oel der Formel $C_{15}H_{24}O_7$ (Oelbadtemperatur 235°, Thermometer bis 40° im Dampf), entstanden nach den Gleichungen $C_3H_4=(COOC_2H_5)_2 + CH_3-CO-CHNa-COOC_2H_5 = C_{15}H_{23}NaO_7; + H_2O = C_{15}H_{24}O_7 + NaOH$. Aus der wässerig-alkalischen Schicht scheiden Mineralsäuren ein schweres, saures Oel ab, das noch nicht rein erhalten werden konnte; dasselbe geht im Vacuum unter circa 25 mm Druck annähernd zwischen 182 bis 186° unter deutlicher Zersetzung über. Die Natur des nach Crotonsäure riechenden Körpers ist noch nicht mit Bestimmtheit aufgeklärt. — Auf eine von Michael empfohlene Abänderung des Hempel'schen [1]) *Destillirapparates* sei hier aufmerksam gemacht.

L. Claisen [2]) nahm in einer Abhandlung „über die Addition von Aethylmalonat an Körpern mit doppelter Kohlenstoffbindung“ Michael [3]) gegenüber die Priorität hinsichtlich dieser Reaction für sich in Anspruch, weshalb Michael [4]) nochmals auf den Gegenstand zurückkam. Auf beide Abhandlungen sei hiermit verwiesen.

W. Wislicenus [5]) setzte Seine Studien [6]) über die *Vereinigung verschiedener Ester* durch *Natrium* fort. Nachdem Derselbe beobachtet hatte, dafs durch Verdoppelung der in Seiner früheren [7]) Vorschrift zur Darstellung des *Oxalessigäthers* angegebenen Natriummenge auf 2 Atome = 6,3 g nach der Gleichung $C_6H_{10}O_4 + C_4H_8O_2 + 2\,Na = C_8H_{11}O_5Na + C_2H_5ONa + H_2$ die doppelte Ausbeute erzielt wird, gelang Ihm die Synthese des von Fittig und Daimler [8]) dargestellten *Ketipinsäureäthers* nach folgendem

[1]) JB. f. 1881, 1233. — [2]) J. pr. Chem. [2] 35, 413. — [3]) Vgl. vorstehende Abhandlung. — [4]) J. pr. Chem. [2] 36, 113. — [5]) Ber. 1887, 589, 744. — [6]) JB. f. 1886, 1353. — [7]) l. c. — [8]) Dieser JB.: weiter unten.

Verfahren: Zu 10 g, in 40 g trockenem Aether gelöstem *Oxalsäure-Aethyläther* fügte Er 6,3 g Natrium in Drahtform, dann tropfenweise 12 bis 14 g *Essigäther*, erwärmte die unter Bildung eines schwarzen Schlammes sehr dunkel gewordene Flüssigkeit kurze Zeit auf dem Wasserbade, liefs dieselbe bis zum Aufhören der Gasentwickelung stehen und setzte unter stetem Schütteln und guter Kühlung so viel Wasser hinzu, dafs die ätherische Schicht leicht von der wässerigen getrennt werden konnte. Durch vorsichtiges Ansäuern der letzteren, Ausschütteln mit Aether etc. und Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt Er farblose, blätterige, zwischen 76 und 77° schmelzende Krystalle von Ketipinsäureäther, entsprechend der Gleichung $COOC_2H_5-COOC_2H_5 + 2 CH_2Na-COOC_2H_5 = (COOC_2H_5)CH(Na)-CO-CO-CH(Na)(COOC_2H_5) + 2 C_2H_5OH$. Dem Essigäther analog wirken in Gegenwart von Natrium viele andere Säureester auf *Oxalsäureäther*, so z. B. *Phenylessigäther*, der nach Versuchen von Hauff leicht und in beliebiger Menge gewonnen wird, wenn man in eine alkoholische Lösung des aus Benzylchlorid und Cyankalium entstandenen *Nitrils* der *Phenylessigsäure* [1]) unter Erwärmen Salzsäuregas einleitet und den *Ester* in bekannter Weise reinigt. Tropft man 12 g desselben zu einer Lösung von 10 g Oxaläther in 40 g trockenem Aether, der man 3,2 g Natrium in Drahtform zugesetzt hat, und schüttelt die dunkel gewordene Flüssigkeit unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure, so entzieht der abgehobenen, ätherischen Schicht verdünnte Natronlauge ein saures, röthlich gefärbtes Oel, welches nach dem Ansäuern von Aether aufgenommen wird. Die dickflüssige Verbindung, ohne Zweifel *Phenyloxalessigäther*, $COOC_2H_5-CH(C_6H_5)-CO-COOC_2H_5$, ist schwer zu reinigen, da sie sich beim Destilliren zersetzt; sie löst sich leicht in Alkali, nicht in Wasser, wird von Alkohol und Aether äufserst leicht aufgenommen und giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung. Bei längerem Kochen mit 10 procentiger Schwefelsäure spaltet sich der Aether in Alkohol, Kohlensäure und *Phenylbrenztraubensäure*, $C_9H_8O_3$. Ihre nach dem Erkalten

[1]) JB. f. 1881, 617.

abgeschiedenen Krystalle bilden aus siedendem Chloroform glänzende Blättchen. Die Säure schmilzt bei 153° unter schwacher Gasentwickelung, ist leicht löslich in Aether und Alkohol, mäfsig in heifsem Wasser, ziemlich in heifsem, schwer löslich in kaltem Chloroform und Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn; ihre alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief dunkelgrün. Das in verdünnter alkoholischer Lösung dargestellte, aus heifsem, verdünntem Alkohol kleine, gelbliche Nädelchen bildende *Phenylhydrazinderivat*, $C_{15}H_{14}O_2N_2$, schmilzt zwischen 160 bis 161° unter lebhafter Gasentwickelung; es ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, löst sich wenig in Aether, dagegen sehr leicht in Alkohol; es kann aus Benzol, Chloroform und verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Wislicenus hält diese Phenylhydrazinverbindung für identisch mit dem entsprechenden von E. Erlenmeyer jun.[1]) erwähnten Phenylhydrazinderivat der Plöchl'schen Phenylglycidsäure[2]) und stimmt der Ansicht Erlenmeyer's bei, dafs die *Phenylglycidsäure* von Plöchl *Phenylbrenztraubensäure* sei. — Derselbe hat ferner beobachtet, dafs *Phtalsäureäther* selbst bei 100° nicht auf Natrium, sofort jedoch auf Zusatz von Essigäther einwirkt. Versetzt man 10 g *Phtalsäure-Aethyläther* mit 2 g Natrium in Drahtform und dann allmählich bei Wasserbadtemperatur mit 7 bis 10 g (also überschüssigem) Essigäther, wäscht die entstandene, gelbe, feste Masse — eine Natriumverbindung — nach dem Erkalten mit Aether, löst sie in heifsem Wasser und säuert in der Kälte an, so fällt eine in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösliche, aus heifsem Ligroïn glänzende, gelbe Nädelchen bildende *Säure*, $C_9H_6O_3$, vom Schmelzpunkt 130 bis 132° aus. Die *Salze* dieser Säure sind meist intensiv gelb, das *Silbersalz* bildet gelbe, in heifsem Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, das *Eisensalz* ist dunkelroth. Mit salpetriger Säure liefert sie eine gelbe *Nitrosoverbindung*, mit 1 Mol. salzsaurem Phenylhydrazin in verdünnter, alkoholischer Lösung ein zwischen 162 bis 163° unter Zersetzung schmelzendes *Phenylhydrazinderivat*, das unlöslich ist in Wasser, leichter löslich in

[1]) JB. f. 1886, 1458. — [2]) JB. f. 1883, 1202; f. 1884, 1245.

Alkohol, sehr leicht in Aether; dasselbe bildet, durch Lösen in heifsem Benzol und Fällen mit Ligroïn gereinigt, mikroskopisch kleine, der Formel $C_{15}H_{12}N_2O$ entsprechende Nädelchen. Besonders merkwürdig ist das Verhalten der Säure zu Wasser; bei längerem Kochen damit geht sie vollständig in eine neue, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast *unlösliche Säure* über, die, durch Auskochen mit Eisessig gereinigt, ein gelbes Pulver vorstellt, das unter dem Mikroskop als aus kleinen, schön ausgebildeten rhombischen Täfelchen bestehend erscheint. Die wohl nach der Gleichung $2 C_9H_6O_2 = H_2O + C_{18}H_{10}O_3$ entstandene Säure schmilzt unter völliger Zersetzung zwischen 206 bis 208°, alle ihre Salze sind auffallend gefärbt: die leicht löslichen *Alkali-* und *Ammoniaksalze* intensiv violett, ebenso das *Baryum-* und *Calciumsalz*, das *Silbersalz*, ein amorphes Pulver, dunkelroth, das *Zinksalz* intensiv blauviolett, das *Kupfersalz* tiefblau. — Weitere Untersuchungen über diese Säure und über die Vereinigung verschiedener Ester durch Natrium behält sich Wislicenus vor.

Auch Olga Wohlbrück [1]) hat weitere Untersuchungen über die Einwirkung von Natrium auf *Fettsäureester* [2]) angestellt; Sie beschränkte sich mit Rücksicht auf die von Geuther [3]) für den Buttersäureäther in Aussicht gestellten, diesbezüglichen Arbeiten auf die Mittheilung, dafs die Reaction bei dieser Verbindung nicht sehr glatt verläuft. Dagegen wurde die Einwirkung des *Natriums* auf *Isobuttersäure-Aethyläther*, die zwar äufserst heftig, aber ohne Wasserstoffentwickelung vor sich geht, eingehend studirt. Trägt man in 100 g mit der gleichen Menge absoluten Aethers verdünnten Isobuttersäureäther die berechnete Menge (30 g) Natrium ein, mäfsigt die Reaction erst durch Abkühlen, führt sie dann durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende, giefst die ursprüngliche, noch mit Aether verdünnte Reactionsmasse in Wasser, reinigt das oben schwimmende Oel durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge und rectificirt die ätherische Schicht: so wird aus dem zwischen 180 bis 200° siedenden Antheil schliefslich *Dimethylisobutyrylessigsäure-Aethyläther*,

---

[1]) Ber. 1887, 2332. — [2]) Vgl. diesen JB. S. 1545. — [3]) Weiter unten.

$(CH_3)_2CH-CO-C(CH_3)_2-COOC_2H_5$, als eine unter 716 mm Druck bei 186 bis 189° siedende citronengelbe, stark aromatisch riechende Flüssigkeit erhalten. Verfährt man dagegen wie bei der Darstellung des Acetessigäthers und zersetzt die gelatinöse Natriumverbindung mit verdünnter Essigsäure, so ist kaum ein Product von constantem Siedepunkt zu gewinnen. Der sehr indifferente, in Alkalien unlösliche Ester entsteht nach der Gleichung $(CH_3)_2CH-COOC_2H_5 + (CH_3)_2CNa-COOC_2H_5 = (CH_3)_2CH-CO-C(CH_3)_2-COOC_2H_5 + C_2H_5ONa$. Dem in Alkali löslichen Antheil der Einwirkungsproducte (s. o.) entzieht Aether nach dem Ansäuern ein zähes Oel, die rohe *α-Dimethyl-β-oxyisocapronsäure*, $C_8H_{16}O_3$, welche durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wird. Das *Baryumsalz* der Säure bildet leicht lösliche, mikroskopische Blättchen und ist annähernd der Formel $(C_8H_{15}O_3)_2Ba . 3 H_2O$ entsprechend zusammengesetzt; bei 110° ist es wasserfrei. Das *Silbersalz* schwärzt sich an der Luft und giebt beim Erhitzen unter Wasser einen Silberspiegel. Die mittelst Schwefelsäure aus dem Baryumsalz abgeschiedene, in prismatischen Formen erstarrende Säure kann bequemer durch Reduction des *Dimethylisobutyrylessigsäure-Aethyläthers*, am besten mittelst metallischen Natriums in alkoholischer Lösung gewonnen werden. Wenn durch Zusatz von Wasser in einer Probe nur noch eine geringe Fällung hervorgerufen wird, verdampft man den Alkohol, schüttelt mit Aether aus, säuert mit Schwefelsäure an und destillirt mit Wasserdampf. Die Säure ist dann theils in Wasser gelöst, theils in Form feiner Nadeln darin suspendirt; sie wird mittelst des Barytsalzes gereinigt. Wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, bildet sie glänzende, leicht in Aether und auch merklich in Wasser lösliche, mit Dampf nicht unerheblich flüchtige Prismen vom Schmelzpunkt 108°. Eine der Bildung der α-Dimethyl-β-oxyisocapronsäure aus Isobuttersäureäther mit Natrium ähnliche Nebenreaction wird bei der Darstellung des Acetessigäthers nicht beobachtet; während hier Wasserstoff frei wird, wirkt er im ersteren Falle reducirend. — Auch das schon von Greiner[1])

---

[1]) JB. f. 1866, 320.

studirte Verhalten des *Isovaleriansäureäthers* gegen *Natrium* hat Derselbe neuerdings untersucht. Es erwies sich als zweckmäfsig, das Doppelte der von Greiner angewandten Menge Natrium (38 g) in mit absolutem Aether verdünntem Isovaleriansäureäther (100 g) unter schliefslichem, mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade zu lösen und die mittelst Wasser abgeschiedene, mit Natronlauge gewaschene und getrocknete ätherische Schicht der Destillation zu unterwerfen. Von den aufser einem, vorzugsweise Isovaleriansäure enthaltenden Vorlauf resultirenden, zwischen 200 bis 210° resp. 230 bis 260° siedenden Fractionen gab erstere bei der zweiten Destillation den bei 204 bis 207° unter 722 mm siedenden „*Valerovaleriansäureäther*“ = *Isopropylisovalerylessigäther*, $C_{12}H_{22}O_3$ = $(CH_3)_2CH-CH_2-CO-CH(C_3H_7)COOC_2H_5$, eine hellgelbe, ähnlich dem Valeriansäureäther riechende Flüssigkeit. Trotz des im Molekül zwischen der Carbonyl- und Carboxylgruppe vorhandenen Wasserstoffatomes löst sich der Ester kaum in Alkalien und fällt selbst nach mehrtägigem Stehen mit alkoholischem Kali auf Zusatz von Wasser zum Theil unverändert aus. Er ist sehr indifferent und giebt, wenn auch unvollständiger und nur bei länger dauernder Einwirkung, die Reactionen des Methylpropionylessigäthers (Propiopropionsäureäthers). Durch Zerlegen des bei Gegenwart von Wasser zu erhaltenden *Bromderivats* mittelst festem Aetzkali und wenig Alkohol bildet sich wenig einer in Blättchen krystallisirenden, bromfreien, offenbar der Tetrinsäure homologen (*Nonin*-) *Säure*, $C_{10}H_{16}O_3$, vom Schmelzpunkt 185 bis 187°. Beim Behandeln des Isopropylisovalerylessigäthers mit salpetriger Säure nach der V. Meyer'schen Methode schien sich ein Nitrosoderivat zu bilden; dasselbe konnte aber bis jetzt nicht isolirt werden. Die schon von Greiner[1]) beobachtete, zwischen 200 bis 210° siedende Fraction ist nach Wohlbrück nicht ganz reiner *Isopropylisovalerylessigäther*; diejenigen von höherem Siedepunkt spalten bei wiederholten Destillationen unter gewöhnlichem Druck stets Wasser ab; im Vacuum destillirt, hinterlassen sie einen an

[1]) JB. f. 1866, 322.

der Luft rasch zerfließlichen, von feinen Nadeln durchsetzten, nicht näher untersuchten Rückstand. Wahrscheinlich sind diese Nadeln identisch mit dem bei 65° schmelzenden Körper unbekannter Natur von Greiner. Aus den höchsten Fractionen (230 bis 260°) der in Alkali unlöslichen Reactionsproducte konnte ein constant siedender Antheil nicht erhalten werden. Die Säure, welche Greiner[1]) aus dem in Alkali löslichen Theil des ursprünglichen Reactionsproductes gewonnen und *Divalerylendivaleriansäure* genannt hat, erhielt Wohlbrück bei Ihren Versuchen nicht, wohl aber ein stark nach Valeriansäure riechendes Oel, das bei tagelangem Stehen im Vacuum nur sehr unvollständig, aber nicht in den von Greiner beschriebenen schwerspathähnlichen Formen, sondern zu sehr feinen, seidenglänzenden Nadeln erstarrte. Die Krystallisation desselben läſst sich durch Eingieſsen in Wasser wesentlich beschleunigen; der hierbei in Lösung gehende beträchtliche Theil wird beim Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum in weichen, seidenglänzenden Nadeln zurückgewonnen. Die Säure schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, im Gegensatz zu den Angaben Greiner's, der den Schmelzpunkt zwischen 125,5 bis 128,5° gefunden hat, constant bei 120°. Für die Nichtidentität beider Säuren sprechen auch die verschiedenen sonstigen Eigenschaften derselben und ihrer Salze. Wohlbrück spricht Ihre Säure als *Oxycaprinsäure*, $C_{10}H_{20}O_3$, genauer *α-Isopropyl-β-isobutylhydracrylsäure*, $(C_3H_7)CH_2-CH(OH)-CH(C_3H_7)COOH$, an. Die vermuthete Beziehung der Säure zu dem Isopropylisovalerylessigäther wurde durch directe Ueberführung des Aethers in die Säure mittelst metallischen Natriums bestätigt. Nach dem Abdampfen des Alkohols und Lösen des Rückstandes in Wasser fällt Schwefelsäure die Säure sofort krystallinisch und durch ölige Beimengungen nur wenig verunreinigt aus. Die Löslichkeitsverhältnisse derselben weichen von denen der Greiner'schen Divalerylendivaleriansäure ebenfalls ab, da die Oxycaprinsäure leicht von Alkohol und Aether, von heiſsem und sogar kaltem Wasser in

---

[1]) JB. f. 1866. 321.

beträchtlicher Menge aufgenommen wird. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt die Säure, was Greiner nicht erwähnt hat, in schönen, seidenglänzenden Nadeln; mit Wasserdämpfen ist sie ziemlich flüchtig. Die *Salze* der *α-Isopropyl-β-isobutylhydracrylsäure* müssen wegen ihrer grofsen Löslichkeit — das *Silbersalz* ausgenommen — aus den Oxyden oder Carbonaten der betreffenden Metalle durch Verdunsten der wässerigen Lösungen dargestellt werden. Das gegen Kohlensäure beständige *Baryumsalz* krystallisirt aus wässeriger Lösung in harten, farblosen Prismen der Formel $(H_{10}H_{19}O_3)_2Ba$; es ist somit verschieden von dem Baryumsalz Greiner's, welches eine durchsichtige, unkrystallinische, beim Auflösen in Wasser freie Säure und Baryumcarbonat hinterlassende Masse darstellte und durch Kohlensäure vollständig in diese beiden zerlegt wurde. Aus der Lösung des Ammonsalzes fällt concentrirte Silbernitratlösung einen weifsen, amorphen nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser krystallinisch werdenden Niederschlag, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $3C_{10}H_{19}O_3Ag . AgOH$ entspricht; die Bildung einer solchen, aus 2 Mol. neutralen und 1 Mol. basischen Salzes bestehenden Verbindung ist vielleicht durch den kleinen, zum Lösen der Säure erforderlichen Ammoniaküberschufs bedingt. Die Natur der von Greiner als Divalerylendivaleriansäure bezeichneten Substanz blieb unaufgeklärt. — Aus Vorstehendem ergiebt sich, dafs bei Einwirkung von Natrium auf höher molekulare Fettsäureäther die Hauptreaction stets im gleichen Sinne, wie bei dem Propionsäureäther, unter Bildung von *β-Ketonsäureestern* verläuft, die entweder Homologe der Monoalkylacetessigäther oder der Dialkylacetessigäther sind; die auf einer Nebenreaction beruhende Bildung von Oxysäuren aus den primär entstandenen β-Ketonsäureäthern tritt erst bei den Homologen des Propionsäureäthers ein. A. Hantzsch wendet sich in einer Fufsnote zur citirten Abhandlung gegen die Anschauung Geuther's[1]), dafs nicht nur Acetessigäther und Propiopropionsäureäther in der hydroxylhaltigen Form existirten, sondern dafs sogar deren

---

[1]) Dieser JB.: weiter unten.

Alkylderivate ätherartige Verbindungen und nicht echte Homologe seien.

J. (T. ?) Purdie[1]) veröffentlichte im Anschluſs an frühere Mittheilungen[2]) weitere Beobachtungen über die Einwirkung von *Metallalkylaten* auf Mischungen von *Säureäthern* und *Alkoholen*. Er fand, daſs beim Versetzen einer solchen Mischung mit einer geringen Menge Alkylats allgemein ein mehr oder weniger starker Austausch der betreffenden Radicale eintritt und daſs der Vorgang den Charakter einer continuirlichen Reaction besitzt. Mit Claisen[3]) ist Derselbe der Ansicht, es beruhe der Austausch des Radicals auf der stets von Neuem stattfindenden vorübergehenden Bildung einer additionellen Verbindung des Säureäthers mit dem Alkylat. Die früher[2]) beschriebene Umwandlung von *Fumarsäure-Aethyläther* in den *Methyläther* kann ebenso gut durch geglühtes *Kaliumcarbonat* und, obschon langsamer, durch *Lithium*- oder *Natriumcarbonat* sowie geglühten *Borax* — wohl in Folge eines geringen Gehaltes dieser Substanzen an kaustischem Kali — bewirkt werden. Als Purdie 25 ccm eines mit Kaliumcarbonat geschüttelten und filtrirten Methylalkohols, die nur 0,2 feste Substanz enthielten, zu 5 g Fumarsäure-Aethyläther fügte, erhielt Er 3 g *Fumarsäure-Methyläther*; Durchleiten von Kohlensäure durch den Holzgeist verzögerte dessen Wirkung auf den Aethyläther bedeutend — die Krystalle des Methyläthers zeigten sich erst nach einigen Tagen. *Baryum*-, *Calcium*-, *Blei*- oder *Zinkoxyd* bewirken den Austausch der Radicale ebenfalls, letztere beiden aber nur sehr langsam. Oxydfreies Chlorcalcium und andere Salze blieben wirkungslos; in Methylalkohol gelöstes *Chlorzink* lieferte nach einigen Tagen ebenfalls Krystalle von Fumarsäure-Methyläther. Mischungen von *Zimmtsäure-Aethyläther* und *Methylalkohol* wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander ein; auf Zusatz einer geringen, in Holzgeist gelösten Menge Natrium oder Kalium bildet sich unter Gelbwerden der Lösung *Zimmtsäure-Methyläther*. Daſs

---

[1]) Chem. Soc. J. 51, 627; Ber. 1887, 1554. — [2]) JB. f. 1885, 1369. — [3]) Dieser JB. S. 1545.

es sich um eine continuirliche Reaction handelt, geht daraus hervor, dafs selbst bei Anwendung von weniger als 1 Atom Metall auf 100 Mol. des Esters der Austausch der Radicale quantitativ verlief. Bei Ersatz des Alkalimethylats durch *Baryumoxyd* entstand neben Zimmtsäure-Methyläther *zimmtsaures Baryum*. *Oxalsäure-Aethyläther* und Methylalkohol setzen sich beim Zufügen einer minimalen, in Holzgeist gelösten Menge Alkalimethylats zu *Oxalsäure-Methyläther* um; eine reichliche Krystallisation dieses Körpers erfolgt augenblicklich, wenn die Mischung während des Eintragens mit einer Kältemischung gekühlt wird. Bezüglich näherer Angaben mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden; es geht daraus hervor, dafs die Ausbeute an Methylester innerhalb gewisser Grenzen nicht sehr von der Menge des Methylats abhängt, aber um so gröfser ist, wenn nur eine minimale Quantität des letzteren angewendet wird; eine solche ist im Stande, fast allen Aethyl- in Methylester überzuführen, wenn man bei niedriger Temperatur arbeitet. *Kaliumäthylat* erzeugte aufserdem *Kaliummethyloxalat*. *Oxalsäure-Methyläther* und *Aethylalkohol* wirken in Gegenwart von Methylat in gleicher Weise wie der Aethyläther und Methylalkohol. Versuche mit *Oxalsäure-Amyläther* und *Aethylalkohol* zeigten, dafs bei der Destillation einer Mischung beider im Verhältnifs von 1:4 Mol. kaum irgend welche Veränderung eintritt; in Gegenwart von 1 Atom Metall auf 100 Mol. Oxalat, wurde gegen alle Erwartung kein Oxalsäure-Aethyläther bei der Destillation erhalten, wahrscheinlich aber etwas *Aethylamyläther* gebildet; auch bei der Destillation von 1 Mol. *Aethyloxalat* und 4 Mol. *Amylalkohol* erfolgte wenig oder keinerlei Umsetzung; bei Anwesenheit von 1 Mol. Natriumamylat auf 50 Mol. des Oxalats fand starker Austausch der Radicale statt; als 60 g *Oxalsäure-Aethyläther*, 145 g *Amylalkohol* und 0,18 g *Natrium* destillirt wurden, war ersterer fast ganz verschwunden; als Producte der Reaction konnten Aethylalkohol, Amyloxalat und anscheinend auch *Aethyl-Amyloxalat* nachgewiesen werden. Auch *Amyloxalat* und *Methylalkohol* tauschen die Radicale in Gegenwart von *Natriummethylat*, wenn auch nicht in dem Mafse aus, wie dies bei der Reaction zwischen Oxalsäure-Aethyläther

und Amylalkohol (s. o.) der Fall ist. 30 g *Amylester* mit 17 g *Methylalkohol* und der 0,03 g Natrium entsprechenden Menge Natriummethylats destillirt, gaben 8,8 g eines zwischen 220 bis 260° siedenden, demnach hauptsächlich aus *Amylester* bestehenden Productes; die niedriger siedenden Fractionen 2,2 g *Methyloxalat*. — Versuche mit *Essigsäureestern* wurden ebenfalls und zwar in der Weise ausgeführt, dafs *Natrium*, *Kalium* oder *Kaliumhydroxyd* in Alkohol gelöst, die Lösung dem mit derselben Menge Alkohol verdünnten, in einer Kältemischung befindlichen Essigsäureäther zugefügt und die Mischung nach 24 stündigem Stehen dreimal destillirt wurde. Die den entstandenen Ester enthaltende Fraction wurde mit Kalihydrat verseift und durch Zurücktitriren die Menge des durch Austausch der Radicale gebildeten Esters gefunden. Bei Anwesenheit der Basen war der Austausch zwischen Essigsäure-Amyläther und Aethylalkohol ein viel weitergehender als ohne diese; äquivalente Mengen von Kalium und Natrium erzielten annähernd die gleiche Wirkung. Unter den in der Originalabhandlung näher bezeichneten Bedingungen wurden durch Natrium in einer Mischung von *Essigäther* und *Amylalkohol* 44,7 Proc. des ersteren in *Amylacetat* verwandelt, etwa die 6½ fache Menge von derjenigen, welche in Abwesenheit von Alkali entstand; aus *Amylacetat* und *Methylalkohol* wurden ohne Alkali 2,6 Proc., mit diesem 55,8 Proc. des Amylesters in Methylester umgewandelt. *Essigsäure-Phenyläther* (50 g) und *Aethylalkohol* (40 g) lieferten nach 14 tägigem Stehen mit 2 g Kalihydrat 23,6 g nahezu reinen *Phenols* und 17 g Essigäther; ohne Alkali gaben 30 g desselben Esters nur 2 g Essigäther und sehr wenig Phenol. Bei zwei- bis dreitägigem Stehen und Destillation gleicher Gewichtstheile (35 g) *Essigsäure-Phenyläther* und Alkohol mit 0,7 g Kalihydrat wurden 69,4 Proc., bei der Destillation ohne letzteres nur 12,7 Proc. umgewandelt. Purdie hält die Reaction für eine allgemeine.

A. Piutti[1]) nimmt auf Grund der Thatsache, dafs Seine Untersuchung über die Bildung des *Trimesinsäure-Aethyläthers*,

[1]) Ber. 1887, 1253.

$C_6H_3(COOC_2H_5)_3$, durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Ameisen- und Essigsäureäther schon am 14. November 1886 der Accademia dei Lincei in Rom vorgelegen habe, W. Wislicenus[1]) gegenüber die Priorität bezüglich des Princips dieser Reaction in Anspruch. — Letztgenannter Forscher hat auch das Verhalten der *Lactone* zu den *Estern* bei Gegenwart von *Natrium* geprüft[2]). Er fand, dafs metallisches Natrium auf eine ätherische Lösung gleicher Moleküle *Oxalsäure-Aethyläther* und *Phtalid*, wenn alle Materialien absolut trocken sind, nicht einwirkt, dafs aber in Gegenwart oder bei vorsichtigem Zusatz von Alkohol in Folge vorübergehender Bildung von Aethylat ein intensiv gelb gefärbter Niederschlag entsteht. Die Reaction — Vereinigung des Lactons mit dem Aether — gelingt auch bei Anwendung alkoholfreien Natriumäthylats, am besten nach folgendem Verfahren: Von Alkohol befreites Natriumäthylat (1 Mol.) wird mit Aether übergossen und die auf 1 Mol. berechnete Menge Oxaläther hinzugefügt; nachdem durch heftiges Schütteln der Mischung das Alkoholat fast vollständig in Lösung gebracht, giebt man zur trüben Flüssigkeit eine Aetherlösung von *Phtalid* (1 Mol.), filtrirt nach mehreren Stunden von der gelben, pulverigen Masse ab, löst diese in Wasser und fällt mit Säure. Der anfangs meist ölig abgeschiedene saure Körper geht durch heftiges Bewegen in den krystallinischen Zustand über. Er ist fast unlöslich in Wasser und läfst sich aus Aether, besser aus wenig 90 procentigem Alkohol umkrystallisiren. Aus ersterem Lösungsmittel bildet die Verbindung farblose, feine Nädelchen, aus letzterem glänzende, bei 121 bis 122° schmelzende Blättchen der Formel $C_{12}H_{10}O_5$; vermuthlich entsteht sie im Sinne der Gleichung $C_8H_6O_2 + C_6H_{10}O_4 = C_2H_6O + C_{12}H_{10}O_5$; ihre tiefgelbe, alkalische Lösung reducirt schon bei gewöhnlicher Temperatur Fehling'sche Lösung sehr stark, woraus auf das Vorhandensein der Gruppe –CH(OH)–CO– zu schliefsen ist. Die neutral gemachte Lösung giebt mit *Calcium-*, *Baryum-* und *Bleisalzen* gelbe Fällungen; der ebenso gefärbte, durch *Silbernitrat* entstehende

[1]) Vgl. diesen JB. S. 1545. — [2]) Ber. 1887, 2061.

Niederschlag zersetzt sich sofort. *Eisenchlorid* erzeugt in der alkoholischen Lösung des Körpers eine dunkelviolettrothe Färbung. — Aus *Valerolacton* und *Oxaläther* hat Derselbe bei fortgesetztem gelindem Erwärmen mit Natriumäthylat eine weifse, aus *Phtalid* und *Benzoësäure-Aethyläther* leichter eine gelbe, Fehling'sche Lösung reducirende Natriumverbindung dargestellt, woraus Er auf die allgemeine Anwendbarkeit der Reaction schliefst.

S. Ruhemann[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über die Einwirkung von *Phenylhydrazin* und Ammoniak auf *Ester* fetter Säuren fortgesetzt. Es ergab sich, dafs erstere Verbindung mit *Diacetylweinsäure-* ebenso wie mit *Acetylcitronensäure-Aethyläther* unter Bildung von *Acetylphenylhydrazin* (Schmelzpunkt 128°) reagirt. In wässerigem Ammoniak löst sich der Diacetylweinsäureäther auf, aus der eingeengten Lösung erhält man durch Umkrystallisiren zu reinigendes, in Wasser sehr leicht lösliches *Tartramid.* In gleichem Sinne wirkt Ammoniak auf den *Tetracetylschleimsäure-Aethyläther*; beim Sättigen der alkoholischen Lösung mit dem Gas scheidet sich sofort *Schleimsäureamid*, $C_6H_{12}N_2O_6$, als weifses, unlösliches Pulver ab. Derselbe bestätigt auch die Angaben von Strecker[3]), wonach die *Ester* der *Ita-*, *Citra-* und *Mesaconsäure* durch Ammoniak in die entsprechenden Amide übergeführt werden. Er hat ferner durch Uebersättigen einer alkoholischen *Aconitsäurelösung* mit Salzsäuregas *Aconitsäure-Aethyläther* als unter etwa 22 mm Druck zwischen 174 bis 175° siedende, fast farblose, nach einiger Zeit schwach braun werdende Flüssigkeit erhalten; der Aether löst sich in wässerigem Ammoniak innerhalb zwei bis drei Tagen vollständig auf, beim Abdunsten des Ammoniaks oder Neutralisiren der ammoniakalischen Lösung entsteht eine gelbbraune, pulverige Abscheidung von *Citrazinamid*, $C_6H_6N_2O_3$, das aus viel siedendem Wasser wenig gefärbte, mikroskopische Krystalle bildet. Beim Erhitzen des Amids mit concentrirter Salzsäure im offenen Gefäfs geht dasselbe in *Citrazinsäure* über, die mit Kaliumnitritlösung die charakteristische Blaufärbung zeigt. Die Bildung des Citrazinamids aus Ammoniak

---

[1]) Ber. 1887, 3366. — [2]) Dieser JB. S. 822 f. — [3]) JB. f. 1882, 863.

und Aconitsäureäther erklärt Er durch die Annahme, dafs sich zunächst Wasser an letzteren anlagere, aus dem entstandenen Citronensäureäther jedoch die Hydroxylgruppe sogleich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks austrete und dann die Ringschliefsung erfolge: $COOC_2H_5CH=C(COOC_2H_5)-CH_2COOC_2H_5 + H_2O = COOC_2H_5CH_2-C(OH)(COOC_2H_5)-CH_2(COOC_2H_5); + 2NH_3 - H_2O = [=CH-C(CONH_2)CH=]\equiv(COH-N-COH) + 3C_2H_3-OH$. Die Synthese von Citrazinamid aus Aconitsäureäther stellt einen directen Uebergang von einer fetten Säure in die Pyridinreihe dar. Durch Versetzen einer Lösung von *Citrazinamid* in concentrirter Salzsäure mit überschüssigem *Brom* entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag; derselbe hat, mit Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und schliefslich über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd getrocknet, die Zusammensetzung $C_6H_3Br_3N_2O_3$, ist dann ziemlich beständig, zersetzt sich aber im feuchten Zustande unter Abscheidung von Brom, schneller beim Erhitzen mit Wasser, indem die Flüssigkeit zunächst grün, dann tief schwarz wird und sich Kohlensäure entwickelt; gleichzeitig entsteht bei der Zersetzung etwas Bromoform; in der durch Abdampfen resultirenden schwarzen Masse findet sich Bromammon und wenig eines in Wasser schwer löslichen Körpers, vermuthlich identisch mit einer aus der entsprechenden Chlorverbindung erhältlichen Substanz. — Dieses *Chlorderivat*, $C_6H_3Cl_3N_2O_3$, bildet sich durch Sättigen einer Lösung von Citrazinamid in concentrirter Salzsäure mit *Chlor* in Form schwach gelbbraun gefärbter Krystalle, die wie das Bromderivat zu reinigen sind. Die Chlorverbindung ist beständiger als letzteres; kurzes Kochen mit Wasser verändert sie nicht, bei längerem Kochen damit tritt unter den oben geschilderten Erscheinungen Zersetzung ein, bei der Chloroform nicht nachgewiesen werden konnte; aus dem mit Thierkohle entfärbten Filtrat scheiden sich beim Erkalten geringe Mengen von Krystallen ab, die wahrscheinlich mit dem auf analoge Weise aus dem Bromderivat entstehenden Zersetzungsproducte identisch sind. Beide Halogenverbindungen sind leicht löslich in Alkali und entwickeln beim Erhitzen damit Ammoniak; wässe-

riges Ammoniak wirkt auf das darin lösliche Chlorderivat bei längerem Stehen oder Erhitzen auf dem Wasserbade in ähnlichem Sinne zersetzend, wie siedendes Wasser. Die Halogenderivate gehören der Pyridinreihe an; beim Erhitzen mit Zinkstaub macht sich zwar Pyridingeruch nicht bemerkbar, doch geben die durch Einwirkung von Anilin daraus entstehenden Körper in deutlicher Weise diese Reaction. *Anilin*, *o-Toluidin* und *Piperidin* wirken auf den Chlor- und Bromkörper unter starker Erhitzung und Bildung einer halbfesten Masse ein; mit Anilin entsteht eine rothe, in Salzsäure mit dunkelrother Farbe lösliche, durch Ammoniak als rothes Pulver fällbare Masse, die in Wasser nahezu unlöslich, in Alkohol nur wenig löslich ist. Im offenen Gefäfs mit Salzsäure erhitzt, liefert die Substanz *salzsaures Anilin* und ein aus Wasser in schwach gelbgefärbten Nadeln krystallisirendes Pyridinderivat, das wahrscheinlich identisch ist mit dem aus den Halogenverbindungen durch Wasser sich bildenden Zersetzungsproduct.

H. Bergreen[1]) prüfte das Verhalten des *Isobernsteinsäure-Aethyläthers* und anderer Fettsäureester gegen salpetrige Säure, welche Er in der von Conrad behufs Zersetzung des Malonsäureäthers[2]) angewandten Weise einwirken liefs. Das aus Isobernsteinsäureäther erhaltene Oel erstarrte nach und nach bei sehr langem Stehen über Schwefelsäure fast ganz zu Krystallen von *Isonitrosopropionsäure-Aethyläther*[3]) (Schmelzp. 94°). Die Reaction verläuft somit nach der Gleichung $(CH_3)CH(COOC_2H_5)_2 + NOOH = CO_2 + C_2H_5OH + (CH_3)C(NOH){-}COOC_2H_5$. Aus *Aethyl-* und *Benzylmalonsäure-Aethyläther* konnten ebenfalls stickstoffhaltige Oele, aus diesen reine krystallisirende Substanzen aber nicht erhalten werden; *Formyltricarbonsäure-Aethyläther*, $CH(COOC_2H_5)_3$, in Gegenwart von Natriumacetat mit salpetriger Säure behandelt, lieferte ein nur Spuren von Stickstoff enthaltendes Oel, den erwarteten *Isonitrosomalonsäureäther* dagegen nicht. Im Allgemeinen bestätigen die Versuchsergebnisse die von V. Meyer und Ceresole[4])

---

[1]) Ber. 1887, 531. — [2]) Vgl. die JB. f. 1881, 702 citirte Abhandlung. — [3]) JB. f. 1878, 428. — [4]) Vgl. JB. f. 1882, 451; f. 1883, 977.

über die Bildung von Nitrosokörpern aufgestellte Regel, dafs wenn zwischen einer mit einer verdrängbaren Gruppe wie Carboxyl verbundenen CH-Gruppe und salpetriger Säure Reaction stattfindet, dieser Atomcomplex abgespalten und im Sinne der Gleichung $-\overset{|}{C}H-COOH + NOOH = CO_2 + H_2O + \overset{|}{\underset{|}{C}}=NOH$ ebenso ein Isonitrosokörper gebildet wird, wie bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Gruppe CH_2. Auf einige der Abhandlung beigefügten Bemerkungen von V. Meyer, betr. die *Constitution* der *Nitrokohlenwasserstoffe* und auf die von diesem Forscher aufgestellten neuen Structurformeln für freies und *salzsaures Nitrosodimethylanilin* sei aufmerksam gemacht.

R. Fittig [1]) vervollständigte Seine früheren [2]) Mittheilungen über das *Verhalten* der *Lactonsäuren beim Erhitzen* und *ihrer Ester gegen Natriumäthylat.* Die mit der Paraconsäure homologen, durch Vereinigung der Aldehyde mit Bernsteinsäure entstehenden Lactonsäuren [3]) sind hiernach bei der Destillation theilweise unzersetzt flüchtig, gröfstentheils zerfallen dieselben aber nach dem Schema $X-CH(O)-CH(COOH)-CH_2-CO = X-CH=CH-CH_2-COOH + CO_2$ in einbasische, ungesättigte Säuren und Kohlensäure. Daneben entstehen immer, aber meist in untergeordneter Menge — bei der Terebinsäure ausgenommen — die mit den einbasischen Säuren isomeren *Lactone*, $X-CH(O)-CH_2-CH_2-CO$, welche identisch sind mit den Lactonen, die aus den gleichzeitig gebildeten ungesättigten Säuren durch auf einander folgende Behandlung mit Bromwasserstoff und siedendem Wasser in quantitativer Ausbeute gewonnen werden; ferner bilden sich bei der Destillation, wohl regelmäfsig, kleine Mengen der mit den Lactonsäuren isomeren, zweibasischen, ungesättigten Säuren $X-CH=C(COOH)-CH_2-COOH$ (?), die als Anhydride übergehen. Die Beobachtung von Swarts [4]), dafs die *Paraconsäure* bei der Destillation in *Citraconsäureanhydrid* übergehe, erkennt Fittig als richtig an; Er fügt hinzu, dafs sich neben

---

[1]) Ber. 1887, 3179. — [2]) JB. f. 1882, 960; f. 1885, 1278, 1324. — [3]) JB. f. 1882, 958; f. 1885, 1323. — [4]) JB. f. 1867, 474.

diesem Anhydrid keine nachweisbaren Mengen von Butyrolacton oder einer ungesättigten Säure bilden und dafs die hier ausschliefslich stattfindende Umwandlung der Lactonsäure in das Anhydrid einer zweibasischen Säure bei den homologen Paraconsäuren um so mehr zur Nebenreaction wird, je höher die betreffende Säure in der homologen Reihe steht. Die Annahme, dafs die molekulare Umlagerung der Lactonsäuren in die ungesättigten, zweibasischen Säuren der primäre Procefs sei, und die ungesättigten, einbasischen Säuren und Lactone erst aus letzteren durch Kohlensäureabspaltung gebildet würden, erklärt Derselbe für unzulässig, da alle zweibasischen Säuren, welche Er im reinen Zustande der Destillation unterwarf, nicht Kohlensäure, sondern nur Wasser abgaben und einfach in ihre Anhydride übergingen. Die von Roser[1]) und Frost[2]) bei der Terebinsäure zuerst beobachtete Bildung der gleichen zweibasischen, ungesättigten Säuren aus Lactonsäureäthern durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat ist eine allgemein anwendbare, fast quantitativ verlaufende Reaction, welche auf Seine Veranlassung von Leoni bei der *Phenylparaconsäure*[3]) und von Kraencker an der *Isobutylparaconsäure* (aus Isovaleraldehyd und Bernsteinsäure) näher studirt wurde. Hiervon abweichend, mehr den Lactonen[4]) ähnlich, reagiren die Ester anders constituirter Lactonsäuren mit Natriumäthylat, wie die Untersuchung des Terpenylsäureäthers durch Fittig und Levy[5]) gezeigt hat.

J. Volhard[6]) unterzog die Methoden zur Bromirung organischer Säuren einer Prüfung und gab eine Modification des Hell'schen Verfahrens[7]) an, nach welcher die Darstellung beliebig grofser Mengen *α-substituirter ein- und zweibasischer Monobromsäuren* in verhältnifsmäfsig einfacher Weise gelingt. Für die *Bernsteinsäure* sind die vortheilhaftesten Mengenverhältnisse durch die Gleichung $3\,C_4H_6O_4 + 2^1/_x P + 16^5/_x Br = 3\,C_4H_3Br_3O_3 + 2\,HPO_3 + 7\,HBr + {}^1/_x PBr_5$ gegeben, in welcher für $^1/_x$,

---

[1]) JB. f. 1882, 884. — [2]) JB. f. 1884, 1170. — [3]) JB. f. 1882, 958. — [4]) JB. f. 1884, 1059. — [5]) Arch. d. sc. phys. et nat. [3] 15, 189. — [6]) Ann. Chem. 242, 141. — [7]) JB. f. 1881, 657; siehe auch die Abhandlung von Michael, diesen JB. S. 1569.

d. h. den anzuwendenden Phosphorüberschufs, zweckmäfsig $^1/_6$ bis $^1/_5$ gesetzt wird. Der rasche Verlauf der Bromirung hängt von der vollkommenen Trockenheit der Materialien ab, das Brom ist wiederholt mit höchst concentrirter Schwefelsäure auszuschütteln, die Bernsteinsäure am besten in einer flachen Schale über dem Gasofen nur so weit zu trocknen, dafs sie nicht schmilzt; den mit Wasser ausgewaschenen Phosphor erhitzt man unmittelbar vor dem Abwägen im Wasserbade. Bernsteinsäure und Phosphor sollen gut zusammengerieben, das Gefäfs, während das Brom eintropft, hin und her bewegt werden. Bei dem sich an das Hell'sche anlehnenden Verfahren verläuft die zweite Phase, Bromirung des Bromids, um so schneller, je rascher die erste Phase (Bildung des letzteren aus dem Hydrat) beendigt wurde. Man bromirt zweckmäfsig in einer tubulirten Retorte, deren Hals durch ein angeschmolzenes Rohr von etwa 11 mm lichter Weite um ca. 70 cm verlängert worden ist. Der Retortenhals sei nach aufwärts gerichtet und das Rohr gekühlt. Der Kühler mufs sich leicht um seine Längsaxe bewegen lassen. Hinsichtlich der übrigen Anordnung des *Apparates* sei auf die Originalabhandlung verwiesen. Das Eintropfen des Broms darf anfangs nur sehr langsam, wenn die Masse einmal durchfeuchtet, etwas rascher geschehen. Ist keine momentane Reaction mehr bemerkbar und Abkühlung eingetreten, so fügt man den Rest des Broms zu, ersetzt den Tropftrichter durch einen Glasstopfen und erwärmt im Wasserbade bis zum Verschwinden des Broms. Nach drei bis fünf Stunden ist die Reaction beendigt. Das Eintragen des Broms erfordert bei 100 g Bernsteinsäure etwa 40 Minuten, bei 200 g einen wenig längeren Zeitraum; es empfiehlt sich nicht, mehr als diese Menge auf einmal zu verarbeiten. Die Uebelstände des Verfahrens lassen sich dadurch vermeiden, dafs man fertiges *Phosphorbromür* anwendet oder Bernsteinsäureanhydrid. Ersteres stellt Volhard so dar, dafs Er zu in Schwefelkohlenstoff gelöstem, gewöhnlichem Phosphor eine Lösung von Brom im gleichen Lösungsmittel tropfen oder das Halogen auf amorphen, mit Phosphorbromür durchfeuchteten Phosphor fliefsen läfst. Das Bromür wirkt auf Bernsteinsäure bei gewöhn-

licher Temperatur nicht ein, bei Gegenwart von Brom entwickelt sich Bromwasserstoff. Zur Ausführung der Bromirung empfiehlt Er 100 Thle. *Bernsteinsäure* mit 180 Thln. Phosphortribromür in dem beschriebenen Apparate zu übergiefsen, dann 260 Thle. Brom nicht allzu rasch zufliefsen zu lassen und die über Nacht gestandene Mischung bis zum Verschwinden des Broms im Wasserbade zu digeriren. Der Verlauf der Reaction ist ein glatter, vorausgesetzt, dafs man mit destillirtem Bromür arbeitet und nicht zu rasch erwärmt. Die Anwendung der Bernsteinsäure als Anhydrid bedingt eine Bromersparnifs von $^1/_4$, welche Menge derjenigen gleichkommt, die bei Ueberführung des Säurehydrats in Bromür als Bromwasserstoff entweicht. Die Angaben von Burcker[1]), dafs Bernsteinsäureanhydrid durch zweimalige Destillation von Bernsteinsäure rein erhalten werde, fand Er nicht bestätigt, wohl aber gewann Er auf diese Weise eine zur Bromirung geeignete Mischung von Hydrat und Anhydrid, welche aus 72 Proc. Anhydrid und 28 Proc. Säure bestand. Die Ausbeute an diesem Gemisch betrug 54 Proc. der angewandten gereinigten Säure. Reines Anhydrid kann auch nicht erhalten werden, wenn die Säure vor der Destillation eine bis zwei Stunden in gelindem Sieden erhalten wird. Das Anhydrid selbst scheint in der Wärme unter Wasserabgabe Zersetzung zu erleiden; nach längerem Sieden destillirt, enthält dasselbe ein mehr oder weniger gefärbtes Oel, das durch einmaliges Aufkochen und Nachwaschen mit Chloroform entfernt werden kann und, vom Lösungsmittel befreit, nach längerem Stehen grofse, farblose, bei 64 bis 66° schmelzende, nicht sauer reagirende Krystalle absetzt. Zur bequemen Darstellung des *Bernsteinsäureanhydrids* empfiehlt Volhard, in einer Retorte 100 Thle. Bernsteinsäure mit 65 Thln. Phosphoroxychlorid bis zum Verschwinden der Salzsäureentwickelung bei 100 bis 120° am Rückflufskühler zu digeriren und das Product ohne Kühler zu destilliren. Die Vorlage wird gewechselt, sobald das Destillat sofort und vollständig erstarrt. Das nach der Gleichung $2\,C_4H_6O_4 + POCl_3 = 2\,C_4H_4O_3 + HPO_3 + 3\,HCl$

[1]) JB. f. 1882, 961 Anm.

auf diese Art dargestellte Anhydrid ist fast rein; es schmilzt bei 120 bis 125°, das ganz reine, aus Chloroform umkrystallisirte bei 116,5° (uncorr.). Man erhält das Anhydrid in fast theoretischer Ausbeute auch durch Zusammenreiben von 100 Thln. Phosphorpentachlorid mit 57 Thln. Bernsteinsäure und Eingiefsen der ganz flüssig gewordenen Masse in eine Retorte, welche 114 Thle. gepulverter Bernsteinsäure enthält. Die weitere Verarbeitung geschieht wie oben angegeben. Zur Darstellung von *Monobromsuccinylbromid* bedient Er sich des nachstehend beschriebenen Verfahrens: 300 Thle. Anhydrid werden mit 36 Thln. trockenen, amorphen Phosphors zerrieben und zu der in einer Retorte befindlichen Masse 1100 Thle. Brom, anfangs langsam, dann rascher zufliefsen gelassen; man erwärmt zuerst auf dem Wasserbade gelinde, dann stärker bis zum Verschwinden des Broms. Wird statt des Anhydrids das oben erwähnte Gemisch von Anhydrid und Hydrat verwendet, so ist dessen Zusammensetzung durch Titriren zu ermitteln; für 1 Thl. Hydrat nehme man 0,2 Thle. Phosphor und 4,4 Thle. Brom, für 1 Thl. Anhydrid 0,12 Thle. Phosphor und 3,66 Thle. Brom. Zur Verarbeitung kleinerer Mengen ist es am einfachsten, Bernsteinsäure, Phosphor und Brom anzuwenden, für gröfsere Mengen verdienen die beiden anderen Methoden den Vorzug. Das Arbeiten mit Anhydrid ist billiger; alle drei Verfahren liefern das gleiche, im Wesentlichen aus Brombernsteinsäurebromid, Metaphosphorsäure und überschüssigem Phosphorbromid oder -oxybromid bestehende Product. Zur Beseitigung kleiner, der Darstellung von Brombernsteinsäurederivaten hinderlichen Anhydridmengen und Vollendung der Bromirung empfiehlt Derselbe, von dem gewogenen Rohbromid eine Probe zu entnehmen, deren wässerige Lösung nahezu mit Aether zu erschöpfen und, falls die Menge der Brombernsteinsäure um mehr als 10 Proc. hinter der berechneten zurückbleibt, das Rohbromid unter der Annahme, das Fehlende sei Anhydrid, mit $3^2/_3$ Thln. Brom auf 1 Thl. Anhydrid wiederholt zu digeriren, wodurch die Ausbeute an Brombernsteinsäure von 53 auf 93 Proc. der berechneten gesteigert wird. Das *Monobromsuccinylbromid* wurde nicht rein erhalten; filtrirt man das Rohproduct

durch Glaswolle, so bleiben eventuell krystallisirtes Anhydrid, die Hauptmenge der Metaphosphorsäure und unlösliche Verunreinigungen zurück. Das Bromid zersetzt sich theilweise bei der Destillation, selbst bei 20 mm Druck, unter welchem es bei 130° übergeht. Da die Phosphorverbindungen auch nach dem Vorschlage von Möller[1]) durch Petroläther nicht entfernt werden konnten, mufste das Bromid ohne weitere Reinigung verarbeitet werden. — Von Phosphorverbindungen ganz freies *Succinylchlorid* entwickelt bei der Digestion mit Brom nur wenig Bromwasserstoff, in Gegenwart von etwas Phosphor (1 g) wirkten dagegen 20 g Chlorid und 33 g Brom (ein geringer Ueberschufs) mit Leichtigkeit nach der Gleichung $C_4H_4O_2Cl_2 + 2Br = C_4H_3BrO_2Cl_2 + HBr$ auf einander ein. Die Reaction ist beendigt, wenn Phosphorpentabromid in glänzenden Kryställchen in den Retortenhals sublimirt. Seine Menge genügt zur Bromirung weiterer 50 g Chlorid nach Zugabe des erforderlichen Broms, dann aber mufs wieder Phosphor zugesetzt werden. Die glatt verlaufende Operation nimmt zwei bis drei Stunden in Anspruch; alle aus einem solchen Product dargestellten Ester zeigen geringen Chlorgehalt. — Behufs Zersetzung des *Monobromsuccinylbromids* empfiehlt Volhard, dasselbe unter lebhaftem Umrühren in eventuell Thierkohle enthaltendes kochendes Wasser — für je 100 g Bernsteinsäure oder 250 g Rohbromid $^1/_2$ Liter — zu giefsen, nachdem man die Lampe entfernt hat. Die noch kochend filtrirte Flüssigkeit schüttelt Er nach dem Erkalten mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und reinigt die Säure durch Pressen, Zerreiben etc. und Auflösen in möglichst wenig heifsem Wasser; bei gröfseren Mengen empfiehlt Er, die wässerige Lösung schliefslich im luftverdünnten Raume bei 50 bis 60° über Schwefelsäure zu verdunsten. Die *Monobrombernsteinsäure* scheidet sich erst bei langem Stehen der sehr concentrirten Lösung in harten Aggregaten ab, die aus durchsichtigen, sehr dünnen, flachen, vierseitigen, an einem Ende zweiseitig zugespitzten Prismen bestehen; sie schmilzt bei

---

[1]) JB. f. 1880, 797.

159°. Nach unvollkommener Erschöpfung der durch Zersetzen des Bromids resultirenden wässerigen Flüssigkeit mit Aether liefert dieselbe beim Eindampfen *Fumarsäure*, die um so mehr mit Bernsteinsäure verunreinigt ist, je unvollkommener die Bromirung war. Die Ausbeute aus 118 g Bernsteinsäure betrug bei dem Verfahren mit Brom und Phosphor 91 g Brombernsteinsäure und 39 g Fumarsäure, zusammen 80 Proc. der Theorie; aus 45 g Bernsteinsäure mittelst Phosphorbromür 69 g Brombernsteinsäure, gleich 90 Proc.; 300 g Anhydrid mit 36 g Phosphor und 1200 g Brom lieferten 1030 g Rohbromid, 249 g des letzteren 140 g Brombernsteinsäure, gleich 93 Proc. der berechneten Menge. Aus 100 g 70 procentigen Anhydrids, 387 g Brom und 14,5 g Phosphor resultirten 154 g Brombernsteinsäure, gleich 82 Proc. der theoretischen Menge, und 13 g Fumarsäure. Rohes Brombernsteinsäurebromid löst sich in kaltem Methyl- oder Aethylalkohol ohne Reaction, diese tritt erst in gelinder Wärme, bei gröfseren Mengen mit solcher Heftigkeit ein, dafs ein Theil in *Fumarsäureäther* übergeht. Tropft man das Bromid in erwärmten Alkohol, so entsteht unter augenblicklicher Reaction viel Alkylbromür und freie Säure; verfährt man umgekehrt, so erhält man neben neutralem viel *sauren Ester* — einmal 41 Proc. —, der durch Sodalösung von ersterem getrennt und durch Säuren wieder gefällt werden kann; er bildet ihrer Zersetzlichkeit wegen nicht isolirbare Salze, deren Lösungen beim Stehen und Verdunsten in gewöhnlicher Temperatur bald sauer werden. Die *neutralen Ester* erhält man am besten durch Einfliefsenlassen des Bromids in das Dreifache der zur Zersetzung erforderlichen Alkoholmenge unter Abkühlen und Eintragen der Mischung in einen auf dem Wasserbade erhitzten Kolben. Nach dem Verjagen des Alkoholüberschusses fällt man mit Wasser. Auf diese Weise werden etwa 80 Proc. des Bromids in Ester übergeführt, der Rest in Brombernsteinsäure; ein saurer Ester entsteht nicht. *Aethyl-* und *Methyläther*, von nicht unangenehmem Geruch, reizen die Haut sehr; schon der Dampf bewirkt Brennen, Röthung der Haut etc.; selbst die geringste Spur Aether kann eine heftige Bindegewebshautentzündung hervorrufen. Der *Aethyläther* siedet

unter 50 mm Druck bei 150 bis 160°, der *Methyläther* unter 30 mm bei 132 bis 136°, wie es scheint, nicht ganz unzersetzt; der *Dimethyläther* erstarrt in einer Eis- und Kochsalzmischung nicht; ihm beigemengter *Fumarsäure-Dimethyläther* scheidet sich bei niederer Temperatur gröfstentheils in Krystallen ab. — Zur Umwandlung der Brombernsteinsäure in *Fumarsäure* empfiehlt Derselbe, erstere nach dem Schmelzen zu zerreiben, im Oelbade bei 180° bis zum Verschwinden der Bromwasserstoffentwickelung zu erhitzen und die entstandene Fumarsäure unter Zusatz von Thierkohle umzukrystallisiren. Die Zersetzung von 100 g *Monobrombernsteinsäure* erfordert etwa drei Stunden; die Ausbeute beträgt circa 67 Proc. der berechneten Menge. Behufs Verarbeitung gröfserer Mengen empfiehlt Er, das aus 100 g Bernsteinsäure dargestellte Rohbromid direct, so rasch es unter Vermeidung des Ueberkochens thunlich, in 250 g kochendes Wasser einfliefsen zu lassen, noch 1/4 Stunde zu kochen, durch Zusatz siedenden Wassers alles in Lösung zu bringen und eventuell nach Behandlung mit Thierkohle zu filtriren. Die Fumarsäure scheidet sich bei raschem Erkalten concentrirter Lösungen in feinen Nadeln, aus weniger concentrirter Lösung in derben, glanzlosen, zackigen Spiefsen ab, die sich bei ungenügendem Auswaschen roth färben; ein Theil bleibt in der Mutterlauge und den Waschwässern. In ähnlicher Weise kann Fumarsäure aus den wässerigen, mit Aether nicht erschöpften Flüssigkeiten von der Darstellung der Brombernsteinsäure und den von der Bereitung der Brombernsteinsäureester herrührenden Waschwässern gewonnen werden; eine solche Fumarsäure ist bei unvollständig gebliebener Bromirung mit Bernsteinsäure verunreinigt und schmilzt beim Erhitzen im Rohr, während reine Fumarsäure sich ohne zu schmelzen verflüchtigt. Den nach Orlowsky [1] aus Brombernsteinsäureäther und Cyankalium entstehenden *Cyanbernsteinsäureäther* konnte Er nicht erhalten; es entstand in alkoholischer Lösung nur wenig eines nitrilartigen Körpers; die Hauptmenge des Brombernsteinsäureäthers erlitt unter reichlicher Blausäureentwickelung eine andere

---

[1] JB. f. 1876, 555.

Zersetzung, welche sich leichter bei dem Methyläther verfolgen liefs. Derselbe ging, mit etwas Aether verdünnt, beim Digeriren in *Fumarsäure-Aethyläther* (Schmelzpunkt 103°) über, der nach dem Entweichen des Aethers in langen, glänzenden Nadeln sublimirt. Der braune Rückstand wird nach dem Auswaschen unter Zusatz von Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt. — Auch durch die Alkalisalze anderer schwacher Säuren werden die Brombernsteinsäureester in solche der Fumarsäure übergeführt. Sehr leicht und sofort ganz rein erhält man den prachtvoll krystallisirenden *Methyläther* beim Erwärmen des *Brombernsteinsäure-Methyläthers* mit $^2/_3$ seines Gewichtes trockenen Natriumacetats und $^1/_4$ Calciumcarbonats. Die Sublimationsmethode ist in der Originalarbeit näher beschrieben. Der Ester sublimirt in glänzenden, gezackten Platten von farnkrautähnlicher Zeichnung oder langen Nadeln; die Ausbeute beträgt etwa die Hälfte vom Gewicht des angewandten gebromten Esters. — Auch die *gebromten Bromide* der *einbasischen Fettsäuren* lassen sich mit Brom und Phosphor in der beschriebenen Weise leicht darstellen, nur ist, da der amorphe Phosphor von der flüssigen Fettsäure bedeckt wird, die Reaction weniger heftig. Die anzuwendenden Gewichtsmengen entsprechen der Gleichung $3\,RCH_2{-}COOH + P + 11\,Br = 3\,RCHBrCOBr + HPO_3 + 5\,HBr$; Brom und Phosphor sind in geringem Ueberschufs anzuwenden; ersteres darf anfangs nur langsam zufliefsen, später wird gelinde, zuletzt in siedendem Wasser erwärmt. Zur Darstellung der Säuren läfst man die Bromide in kochendes und etwas überschüssiges Wasser tropfen — bei weiterem Wasserzusatz darf keine Reaction mehr eintreten. Die Säuren werden durch wiederholte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Behufs Gewinnung der Ester zersetzt man auch hier das Bromür durch Eintropfen in überschüssigen Alkohol, das Product wird dann in üblicher Weise verarbeitet. Die Ester destilliren auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt. Die Ausbeute ist sehr gut, die gebromten Säuren sind so gut wie frei von höher gebromten Producten. Erprobt wurde das Verfahren an der *Essig-*, *Propion-*, *Normal-*, sowie *Isobutter-* und *Isovaleriansäure.* Mit Ausnahme des zersetzlichen Bromisovaleriansäurebromids

wurden die gebromten Bromide aus dem Rohproduct abdestillirt. Die gebromten Säuren zeigten mehrfach andere, als die ihnen bis jetzt zugeschriebenen Eigenschaften. Unter vermindertem Druck, mit Ausschlufs von Kork- oder Gummistopfen destillirt, sind sie farblose Oele, welche mittelst eines bei 120 bis 130° durchgesogenen, trockenen Luftstromes von Wasser und Bromwasserstoff vollständig befreit, im Exsiccator oder bei starker Abkühlung krystallisiren, mit Ausnahme der n-Brombuttersäure. Letztere erstarrt selbst nicht in einer Kältemischung von Aether und fester Kohlensäure, wird aber so zähe, dafs ein eingetauchter Glasstab nur schwer herauszuziehen ist, wobei das Losreifsen einen lauten Knall erzeugt. Die von M. Weinig dargestellte *α-Brompropionsäure* bildet schöne, farblose, glänzende, prismatische, bei + 24,5° schmelzende Krystalle. — Die noch nicht näher untersuchte *α-Bromisovaleriansäure* hat B. Schleicher erhalten; dieselbe bildet prachtvolle, glänzende, aus Aether leicht umzukrystallisirende Prismen vom Schmelzpunkt 40°. In Uebereinstimmung mit den Angaben Cahours'[1]) und im Gegensatz zu allen anderen[2]) siedet die Säure unter gewöhnlichem Druck mit sehr unbedeutender Zersetzung bei 230°, bei 40 mm Druck ganz unzersetzt bei 150°, der *Aethyläther* unter gewöhnlichen Umständen ohne Zersetzung bei 186°, bei 40 mm Druck zwischen 110 bis 115°.

A. Michael[3]) theilte mit, dafs die früher von Ihm[4]) zur Bereitung der Bromessigsäure angegebene Methode — Erhitzen der Essigsäure mit Brom und etwas Schwefelkohlenstoff am Rückflufskühler — sich nur dann auf *Propion-* und *Buttersäure* übertragen lasse, wenn man von den Säurechloriden ausgehe. Er empfiehlt, das Chlorid mit etwas mehr als der zur Bildung des Monobromids erforderlichen Menge ganz trockenen Broms und ziemlich viel trockenem Schwefelkohlenstoff — circa 50 ccm — bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwickelung am langen Rückflufskühler zu erhitzen, das gebildete Product zur Darstellung der Säure in Wasser, zur Gewinnung des Esters in absoluten Alkohol einzutragen und den durch Wasser gefällten Ester

[1]) JB. f. 1862, 249. — [2]) JB. f. 1861, 462; f. 1866, 318; f. 1874, 547. — [3]) J. pr. Chem. [2] 35, 92; siehe auch diesen JB. S. 1561. — [4]) JB. f. 1883, 1031.

zu fractioniren; die entwickelten Gase läfst Er durch einen mit Schwefelsäure gefüllten Kaliapparat streichen. Auf diese Weise kann man in etwa zehn Stunden 200 g Buttersäure mit nahezu der berechneten Ausbeute an *α-Monobrombuttersäureäther* bromiren. Vielleicht kann man auch, ohne das Chlorid zu isoliren, gleich nach der Behandlung der Säure mit Phosphorchlorür das Brom zusetzen und im Uebrigen wie beschrieben verfahren. Versuche zur Bromirung von *Succinylchlorid* gaben weniger günstige Resultate, da die Bromderivate in der Hitze unter Verlust von Bromwasserstoff in Chloride ungesättigter Säuren übergingen. So entstand durch Eintragen des aus gleichen Molekülen Chlorid (20 g) und Brom gebildeten Productes in Methylalkohol *Fumarsäure-Methyläther* (8 g), bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Succinylchlorid ein Gemisch verschiedener gebromter Säuren, worunter gewöhnliche *Dibrombernstein-*, *Monobrommaleïn-* und *Dibrommaleïnsäure.*

Michael (l. c.) glaubt, dafs die zuerst von Markownikoff aufgestellte, von Erlenmeyer [1]) etwas abgeänderte Regel, wonach bei Einwirkung von Halogenen auf einbasische *Fettsäuren* unter 100° vorzugsweise ein *α*-, bei höheren Temperaturen *β*-Derivate in gröfserer Menge entstehen sollen, dahin verallgemeinert werden könne, dafs in nicht substituirten, organischen Fettsäuren und Ketonen zum gröfsten Theil diejenigen Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffradicale an der Reaction theilnehmen, die nach den jetzigen Formeln als die nächsten, am meisten dem Einflusse des Carboxyls oder Carbonyls ausgesetzt sind und ferner, dafs, wenn mehrere Kohlenwasserstoffradicale in derselben Verbindung vorkommen, die in gleicher Beziehung zu der negativen Gruppe stehen, es der Hauptsache nach die Wasserstoffatome des wasserstoffärmeren Radicals sind, welche an der Reaction theilnehmen. Nach Seiner Ansicht ist diese Regel wahrscheinlich auch für die *Aldol*polymerisation gültig — Er hält die Annahme von Fittig [2]) über den Verlauf der Perkin'schen Reaction für nicht bewiesen und unwahrscheinlich, da beispielsweise die Wasserstoffatome im Molekül

---

[1]) Vgl. die JB. f. 1881, 657 citirte Abhandl. — [2]) JB. f. 1885, 1322.

CH_3–COONa dem Einflufse eines weniger negativen Radicals ausgesetzt sind, als diejenigen des Acetanhydrids und erstere deshalb weniger reactionsfähig sein sollten. Eine Stütze für Seine Anschauung findet Er in der Thatsache, dafs *Benzaldehyd* sich nicht mit *Essigsäure* condensirt und Halogene viel leichter auf Säureanhydride und -chloride als auf die betreffende Säure selbst einwirken. Auch die Popoff'sche Regel [1]) betreffs der Oxydation von Ketonen steht nach Michael in enger Beziehung zu obiger Auffassung. Er macht darauf aufmerksam, dafs die Nichtbeachtung dieser Gesetzmäfsigkeiten Veranlassung zu Irrthümern giebt; so müsse dem *Monobromacetessigäther* die Formel CH_3–CO–CHBr –$COOC_2H_5$ und nicht, wie dies im neuen Handbuch von Beilstein geschehen, die Formel CH_2Br–CO–CH_2–$COOC_2H_5$ gegeben werden; die Constitution der *Propionylpropionsäure* wäre durch CH_3–CH(CH_3–CH_2–CO)–COOH auszudrücken und auch hinsichtlich des *Dialdans* sei eine Aenderung geboten. Michael weist ferner darauf hin, dafs auch bei halogen-substituirten Fettsäuren der Einflufs der Carboxylgruppe auf die Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Carboxyl noch wahrnehmbar sei, was daraus ersichtlich, dafs in α-β-Dihalogenfettsäuren das in α-Stellung befindliche Halogenatom zuerst Umsetzungen eingeht. Die Unterschiede in den Eigenschaften der α- und β-substituirten Fettsäuren führt Er auf ähnliche Ursachen zurück und glaubt den leichten Austausch des Halogens der α-substituirten Verbindungen durch Abschwächung der Affinität zwischen Halogen- und Kohlenstoff begründet; bei den β-Säuren bedinge die grofse Reactionsfähigkeit der α-Wasserstoffatome die Abspaltung von Halogenwasserstoff; auch den Unterschied in dem Verhalten der α- und β-Hydroxyfettsäuren in der Hitze erklärt Er in ähnlicher Weise.

W. Aristow und N. Demjamow [2]) (Vl. Aristow und N. Demjanow — M. J. Demjanov) stellten fest, dafs bei der *Oxydation* von *α-Oxysäuren* der Fettreihe in saurer Lösung *α-Ketonsäuren* als Zwischenproducte entstehen. Wegen der vor-

---

[1]) JB. f. 1871, 525; f. 1872, 453. — [2]) Ber. (Ausz.) 1887, 697; Chem. Centr. 1887, 238, 1157 (Ausz.); siehe auch JB. f. 1884, 1108.

aussichtlich gröfseren Beständigkeit der zu erwartenden Ketonsäureester gegenüber den Ketonsäuren wählten Sie als Ausgangsmaterial die Ester der α-Oxyfettsäuren. *Milchsäure-Aethyläther* (5 g), dargestellt nach Schreiner[1]), in schwefelsaurer Lösung (5 Vol. Wasser, 1 Vol. Säure) unter Eiskühlung mit kleinen Portionen 5 procentiger Kaliumpermanganatlösung (1 Atom O auf 1 Mol. Ester) oxydirt, lieferte *Brenztraubensäureäther* in geringer Menge. Gleich ungünstig war die Ausbeute bei der Oxydation des *milchsauren Calciums* unter den von Beilstein und Wiegand[2]) eingehaltenen Bedingungen. *α-Oxybuttersäure-Aethyläther* gab unter analogen Verhältnissen etwa 15 Proc. der theoretischen Menge *Propionylameisensäure-Aethyläther*, $CH_3-CH_2-CO-COOC_2H_5$, vom Siedepunkt 74 bis 77° bei 25 mm Druck. Derselbe wurde vom Oxybuttersäureäther durch Trocknen des ätherischen Auszuges der Reactionsmasse mit Chlorcalcium, welches den Oxybuttersäureäther bindet, befreit und nach dem Entsäuern bei vermindertem Druck wiederholt destillirt. Beim Schütteln des Propionylameisensäure-Aethyläthers mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin erhielten Sie eine aus 1 Mol. der Base und 2 Mol. des Aethers bestehende *Hydrazinverbindung* $C_{18}H_{26}N_2O_5$. Dieselbe bildet, mit Petroläther gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, durchsichtige, gelbliche, bei 86° schmelzende Blättchen. Behufs Vergleich haben Sie den Propionylameisensäureäther auch aus der zugehörigen Säure[3]) bereitet, die geringe Ausbeute gestattete jedoch kaum, die Identität beider Körper nachzuweisen.

S. Reformatsky[4]) berichtet über ein neues Verfahren zur Synthese *zweiatomiger*, *einbasischer Säuren* aus *Ketonen*. Aus Zink, Propyljodid und *Monochloressigsäure-Aethyläther* hatte Er eine sauerstoffhaltige, neutrale, nicht unzersetzt siedende, ungesättigte Verbindung erhalten, die sich nicht in Wasser löste, selbst beim Erwärmen mit Alkalien und Säuren keine Zersetzung erlitt und bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid keinen Ester lieferte.

---

[1]) In der JB. f. 1879, 46 citirten Abhandlung. — [2]) JB. f. 1884, 1108. — [3]) JB. f. 1880, 792. — [4]) Ber. 1887, 1210.

Die Vermuthung, dafs der neue Körper theilweise durch Einwirkung des Monochloressigsäure-Aethyläthers auf sich selbst in Gegenwart von Zink entstanden sei, wurde durch in Gemeinschaft mit Sorkow angestellte Versuche über das Verhalten der einfachsten sauerstoffhaltigen Verbindungen gegen genannten Aether und Zink bestätigt. Hierbei wurde — leichter noch unter Anwendung von *Jodessigsäure-Aethyläther* — aus *Aceton β-Dimethyläthylenmilchsäure* [1]) (β-Oxyisovaleriansäure, β-Oxyisopropylessigsäure) nach folgenden Gleichungen erhalten: $CH_3-CO-CH_3 + CH_2J-COOR + Zn = (CH_3)_2C(OZnJ)-CH_2-COOR$ und $(CH_3)_2C(OZnJ)-CH_2-COOR + H_2O = (CH_3)_2C(OH)-CH_2-COOR + ZnJ(OH)$. Das Studium der Reaction soll mit anderen Ketonen, Aldehyden und Aethern der einbasischen Säuren fortgesetzt werden.

W. Autenrieth [2]) bedient sich des folgenden einfachen Verfahrens zur Darstellung *gemischter Säureanhydride*. Man erhitzt die betreffende Säure am Rückflufskühler mit dem Zwei- bis Dreifachen der theoretischen Menge *Essigsäureanhydrids* $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde lang, und scheidet nach dem Erkalten durch Zugeben von Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction das Anhydrid als Oel ab. Anhydride von höherem Kohlenstoffgehalte werden immer in verhältnifsmäfsig gröfserer Menge erhalten, als solche von niederem; so ist die Ausbeute an Essig-Capronsäureanhydrid eine fast quantitative, an Essig-Valeriansäureanhydrid nur gering, aus Buttersäure — unter obigen Bedingungen — fast gleich Null. Die gemischten Anhydride zeigen das schon von Fittig [3]) für Anhydride mit hohem Kohlenstoffgehalt, wie Isobutter- und Valeriansäureanhydrid, als charakteristisch bezeichnete Verhalten, durch längere Berührung mit Natriumcarbonat keine Zersetzung zu erleiden. *Essig-Capronsäureanhydrid*, $(C_6H_{11}O)-O-(C_2H_3O)$, und *Essig-Valeriansäureanhydrid*, $(C_5H_9O)-O-(C_2H_3O)$, sind farblose, schwach esterartig riechende Flüssigkeiten, leichter als Wasser, ohne constanten Siedepunkt; ersteres destillirt gröfstentheils zwischen 165 bis 175°, es scheint sich erst bei längerem Erhitzen, unter Steigen des Siedepunkts auf über 200°, zu zersetzen; letzteres

[1]) JB. f. 1879, 644; f. 1881, 721. — [2]) Ber. 1887, 3187. — [3]) Vgl. die JB. f. 1885, 1322 citirte Abhandlung.

siedet gröfstenheils zwischen 147 und 160°. Das *Essig-β-Thioäthylcrotonsäureanhydrid* [1]), $[CH_3C(SC_2H_5)=CH-CO]-O-(CO-CH_3)$, ist ein dickes, gelbbraunes, beim Stehen an der Luft sich allmählich unter Abscheidung schön ausgebildeter Krystalle von *Thioäthylcrotonsäure* zersetzendes Oel, das schwerer ist als Wasser. Von concentrirter Salpetersäure wird es unter explosionsartigen Erscheinungen zersetzt, durch concentrirte Schwefelsäure dunkelroth gefärbt, giebt aber mit dieser Säure und Isatin nicht, wie Thioäthylcrotonsäure, die dunkelgrüne, charakteristische Färbung. Durch zwei- bis dreistündiges Kochen von 20 g Benzoësäure mit Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler wurden, ohne dafs Benzoësäureanhydrid gebildet worden wäre, 11 g *Essig-Benzoësäureanhydrid*, $(C_6H_5CO)-O-(OC_2H_3)$, erhalten. Die untersuchten Anhydride sind unlöslich in Wasser, in jedem Verhältnifs mit Alkohol mischbar, wobei in beträchtlicher Menge Säureester entstehen, lösen sich in Natronlauge erst bei längerem Schütteln sehr allmählich unter schwacher Erwärmung und werden leicht durch Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin gespalten. 1,5 g Essig-Benzoësäureanhydrid lieferten mit wässerigem Ammoniak unter beträchtlicher Erwärmung neben Acetat 0,5 g Benzamid. Autenrieth glaubt, dafs sich auf dieses Verhalten möglicherweise eine Methode zur Darstellung kohlenstoffreicherer Säureamide gründen liefse. *Phenylhydrazin* erzeugt aus gemischten Anhydriden vorwiegend das *Hydrazid* der Verbindung mit höherem Kohlenstoffgehalte, so mit Essigvaleriansäureanhydrid unter starker Erwärmung *Valerylphenylhydrazid*, $C_6H_5N_2H_2-C_5H_9O$, aus heifsem Petroläther gelblichweifse, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in kaltem Petroläther sehr schwer lösliche, bei 101° schmelzende Blättchen. Die Verbindung wird durch Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Essigsäure bis zur stark sauren Reaction in Krystallen abgeschieden. Auf gleiche Weise wurde *Capronyl-Phenylhydrazid*, $C_6H_5N_2H_2-C_6H_{11}O$, in weifsen, zwischen 116 bis 117° schmelzenden Nadeln erhalten. Andere Säuren, wie *Zimmtsäure*, die *β-Chlorcrotonsäuren* — diese mit nur sehr geringer Aus-

[1]) Ueber Thioäthylcrotonsäure vgl. diesen JB. S. 1687.

beute — und andere substituirte Fettsäuren können ebenfalls zur Darstellung gemischter Anhydride benutzt werden. Derselbe hob noch hervor, dafs bei Seiner Darstellungsmethode gemischter Essigsäureanhydride keine einfachen Anhydride, wie solche nach Anschütz[1]) erst bei längerem Erhitzen auf 200° entstehen, gebildet werden, und dafs die Bedingungen zur Bildung gemischter Säureanhydride bei der Perkin'schen Reaction stets gegeben sind. Durch die Beobachtungen Autenrieth's, dafs die wie die gemischten Säureanhydride sehr beständige *Acetyllävulinsäure* Bredt's[2]), im Gegensatze zur Lävulinsäure selbst, in essigsaurer Lösung nicht mit Phenylhydrazin reagirt, somit kein Keton mehr ist, und dafs dieselbe gegen Alkohol, aus dem sie umkrystallisirt werden kann, beständig ist, fand die Richtigkeit der Bredt'schen Ansicht, die acetylirte Säure dürfe nicht als gemischtes Säureanhydrid aufgefafst werden, ihre volle Bestätigung.

W. Hentschel[3]) prüfte, um eine genauere Kenntnifs der gechlorten Ameisensäure-Methylester zu erlangen, sowohl das Verhalten des *Monochlorameisensäure-Methyläthers*[4]), $ClCOOCH_3$ (Siedepunkt 71,4°), als auch des *Ameisensäure-Methyläthers* gegen Chlor. Er fand, dafs sich ersterer im zerstreuten Tageslichte ziemlich indifferent gegen das Gas verhält; selbst beim Kochen in einem trockenen Chlorstrome verschwindet die durch das Gas hervorgerufene Färbung nur langsam, und nach mehrstündiger Einwirkung von überschüssigem Chlor bleibt der gröfste Theil des Esters unverändert, während der andere in ein höher siedendes Oel verwandelt wird. Chlorirt man jedoch im directen Sonnenlichte und setzt die Behandlung bis zum Entweichen eines Chlorstromes sowie bis zum Erkalten der in lebhaftes Sieden gerathenen Flüssigkeit fort, so destillirt der entstandene *Perchlorameisensäure-Methyläther*, $ClCOOCCl_3$, fast ganz zwischen 127,5 bis 128° (corr.) über; es hinterbleibt ein, möglicherweise auf Verunreinigungen des Ausgangsmaterials zurückzuführender, beim Erkalten erstarrender Rückstand. Der Perchlorameisen-

---

1) JB. f. 1877, 657. — 2) JB. f. 1886, 1363. — 3) J. pr. Chem. [2] 36, 99, 209, 305, 468; siehe auch JB. f. 1847/48, 675. — 4) JB. f. 1880, 592; f. 1885, 1325.

säure-Methyläther besitzt erstickende, die Schleimhäute entzündende Wirkung, ohne die Thränendrüsen besonders zu reizen, wie die Muttersubstanz; sein spec. Gewicht ist 1,6525 bei 14°. Bei geringer Ueberhitzung zerfällt die Verbindung im Dampfzustande allmählich, bei der Siedetemperatur des Kohlensäure-Diphenyläthers (305°) ziemlich rasch und glatt in ihr doppeltes Volum *Chlorkohlenoxyd*; die gleiche Zersetzung findet bei fortgesetztem Kochen am Rückflufskühler und beim Durchleiten des Dampfes durch ein zur Rothgluth erhitztes Glasrohr statt; im letzteren Falle erleidet aber das Phosgengas seinerseits sehr rasche Zersetzung in Kohlenoxyd und Chlor, weshalb man zur Darstellung von *Chlorkohlenoxyd* das entstandene Gasgemenge behufs Wiedervereinigung der Zerfallproducte durch einen Belichtungskolben leiten kann. Der Ester zeigt grofse Aehnlichkeit mit dem Chlorkohlenoxyd; wie dieses bewirkt er beim Auftropfen auf, in einer mit Rückflufskühler verbundenen Retorte befindliches, wasserfreies Natriumacetat (4 Mol.) die Bildung von reinem Essigsäureanhydrid; es empfiehlt sich, zur Vermeidung des widerwärtigen Phosgengeruchs einen kleinen Ueberschufs von Acetat anzuwenden. Beim Eintropfen des Perchlorameisensäure-Methyläthers in eine mit trockenem, ameisensaurem Kalium beschickte Retorte entwickeln sich, auch wenn das Salz mit Aether überschichtet ist, gleiche Raumtheile Kohlenoxyd und Kohlensäure. Der Aether ist sehr widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel; andauernd mit höchst concentrirter Salpetersäure gekocht, wird er durch Hinzutritt der Elemente des Wassers zu Kohlensäure verbrannt: $C_2O_2Cl_4 + 2H_2O = 2CO_2 + 4HCl$; dieselbe Zersetzung erleidet er viel leichter durch Wasser. *Dimethylanilin* und *Bittermandelöl* erstarren in Folge der condensirenden Wirkung des Esters bei kurzem Erhitzen damit auf dem Wasserbade zu den bekannten grünen *Farbbasen*. Ueber die Zusammensetzung des beim Erhitzen von Perchlorameisensäureäther mit Dimethylanilin fast augenblicklich entstehenden Farbstoffs [1]) ist nichts Näheres bekannt geworden. Tropft Perchlormethylformiat unter Rückflufskühlung auf Alumi-

---

1) JB. f. 1884, 1858; f. 1885, 2249.

niumchlorid, so findet bis zur Verkohlung führende Wärmeentwickelung statt, namentlich, so lange das Chlorid noch nicht durchfeuchtet ist, die Flüssigkeit bleibt, so lange die Zufuhr des Chlorids dauert, im Sieden und es entweichen Ströme von Kohlensäure nach der Gleichung $C_2O_2Cl_4 = CO_2 + CCl_4$. Um auf diese Weise *Tetrachlorkohlenstoff* darzustellen, empfiehlt Er folgendes Verfahren: Man tropft auf 1 Thl. Aluminiumchlorid unter Rückflufskühlung 50 Thle. des gechlorten Esters, schüttelt die erkaltete Masse mit Wasser, dann mit Kalilauge und abermals mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und destillirt. Ausbeute aus 50 g Ester 38 g Chlorkohlenstoff = 96 Proc. der Theorie. Bei der Einwirkung des Formiats auf Ammoniak entsteht unter sehr heftiger Einwirkung keine Spur eines in Wasser unlöslichen Körpers, sondern Harnstoff, Salmiak und etwas Ammoncarbonat, letzteres vermuthlich in Folge der Mitwirkung von Wasser. Ebenso wirkt trockenes Ammoniakgas ein. *Anilin* reagirt mit Perchlormethylformiat äufserst heftig, auch dann, wenn beide Stoffe, in Wasser vertheilt (8 Mol. Anilin auf 1 Mol. Formiat), zusammengebracht werden; neben salzsaurem Anilin wurde *Carbanilid* erhalten, welches bekanntlich auch aus salzsaurem Anilin und Chlorkohlenoxyd [1]) unter denselben Bedingungen entsteht. Carbanilid selbst setzt sich beim Erwärmen mit Perchlormethylformiat theilweise in *isocyans. Phenyl* um, wobei Salzsäure und gleichzeitig auch Ströme von Chlorkohlenoxyd entweichen; die Ausbeute an Carbanil ist sehr gering. Durch wiederholtes Erwärmen von 20 g Carbanilid mit je 10 g des Formiats bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung wurden nur 7,5 g Carbanil (Siedepunkt 160 bis 163°) erhalten. Während das Formiat demnach nicht auf Phenylcyanat allein einwirkt, findet in Gegenwart von Aluminiumchlorid sogleich Reaction statt. Aus der entstandenen rothbraunen Schmelze bleibt nach dem Ausziehen mit Wasser ein rothes, glänzendes, in Alkohol leicht, in Wasser schwer lösliches Gerinnsel, dessen wässerige Lösung Thier- und Pflanzenfasern beständig rubinroth anfärbt. Aetzlauge fällt aus der wässerigen

---

[1]) JB. f. 1884, 482.

Lösung die *Farbbase* in farblosen, beim Trocknen an der Luft röthlich werdenden Flocken. Der Farbstoff ist mit demjenigen identisch, der sich bei der Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf Phenylcyanat und Aluminiumchlorid bildet, weshalb angenommen werden mufs, dafs seiner Bildung diejenige von Chlorkohlenstoff vorausgeht. — Bei diesen Versuchen hat Hentschel beobachtet, dafs *Aluminiumchlorid* auch für sich sehr heftig auf *Carbanil* einwirkt, wobei ein gelber, amorpher Körper entsteht. *Benzol* kann mit Perchlormethylformiat auf 150° erhitzt werden, ohne dafs sich neben Chlorkohlenoxyd andere Producte nachweisen liefsen. Als dagegen 50 g Aluminiumchlorid und 200 g Benzol am Rückflufskühler sehr allmählich mit 50 g Perchlormethylformiat versetzt wurden, erfolgte heftige Einwirkung; nach der Gleichung $C_2O_2Cl_4 + 3\,C_6H_6 = CO_2 + 3\,HCl + ClC(C_6H_5)_3$ bildete sich *Triphenylcarbinolchlorid.* Perchlorameisensäure-Methyläther reagirt bei vorsichtigem Zusammenbringen mit dem gleichen Gewicht *Methylalkohol* (am Rückflufskühler) unter Bildung eines Oels von wechselndem Chlorgehalt, aus welchem durch Destillation im luftverdünnten Raume ein unter 42 mm Druck bei 91° siedender, farbloser Körper der Formel $C_3H_3Cl_3O_3$ gewonnen wird; derselbe geht beim Chloriren in *Pentachlormethylcarbonat*, $C_3HCl_5O_3$ (Siedepunkt 132° bei 60 mm Druck), bei erschöpfendem Chloriren aber in *Perchlormethylcarbonat* (Schmelzpunkt 78°) über. Trägt man Aluminiumchlorid in eine Lösung von 4 Mol. *Phenol* in 1 Mol. Perchlormethylformiat, so verwandelt sich unter stromweisem Entweichen von Chlorwasserstoff die anfangs carminroth gefärbte Flüssigkeit sehr bald in einen ziegelrothen Brei. Die Farbstoffbildung, eine nebensächliche Reaction, ist durch theilweise Spaltung des Perchlormethylformiats in Kohlensäure und Chlorkohlenstoff bedingt; der Hauptsache nach resultirt, indem das Formiat wie Chlorkohlenoxyd wirkt, *Diphenylcarbonat.* Diese Verbindung sowie der früher noch nicht rein gewonnene *Chlorkohlensäure-Phenyläther* läfst sich nach folgendem Verfahren leicht aus Perchlormethylformiat bereiten: Man setzt den Ester (1 Mol.) zu einer 4 Mol. entsprechenden Menge einer 10procentigen Phenolnatriumlösung, schüttelt tüchtig durch, zerreibt die

nach dem Erkalten der erwärmten Flüssigkeit entstandene krystallinische Ausscheidung mit Natronlauge, wäscht sie aus und krystallisirt aus Alkohol um, der schöne, bei 78° schmelzende Krystalle von Kohlensäurephenyläther liefert. Werden unter sonst gleichen Verhältnissen nur 2 Mol. Phenolnatrium auf 1 Mol. Formiat angewendet, die sich bildende ölige, widerwärtig riechende Ausscheidung nach dem Waschen mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt, so erhält man *Chlorkohlensaure-Phenyläther*, welcher bei 187° (uncorr.) unter theilweiser Zersetzung in Phosgen und Diphenylcarbonat zerfällt. Nach demselben Verfahren hat Er *Chlorkohlensäure-Guajacol* und *Guajacolcarbonat* (Siedepunkt circa 360°) bereitet; ersteres zerfällt beim Destilliren analog dem chlorkohlensauren Phenyl. Aethylen oder Amylen vereinigen sich nicht mit Perchlormethylformiat, selbst nicht beim Erhitzen auf 100 resp. 200°; im letzteren Falle hatte sich das Formiat in Chlorkohlenoxyd verwandelt; nebenbei entstanden Spuren eines in Wasser unlöslichen Oels von aromatischem Geruch. — Während Hentschel bei erschöpfendem Chloriren des *Chlorameisensäure-Aethyläthers* fast nur Perchlormethylformiat erhielt, gelang es Ihm, wenn die im Sonnenlichte vorgenommene Chlorirung im vollsten Gange unterbrochen wurde, durch fortgesetztes Fractioniren des Einwirkungsproductes einen unzersetzt zwischen 108 bis 109° siedenden, öligen Antheil von der Zusammensetzung $C_4H_3Cl_5O_4$ zu isoliren, dessen Dämpfe die Schleimhäute noch stärker angreifen, als die des gechlorten Formiats. Kurzes Einathmen derselben erzeugt eine heftige Lungen- oder Augenentzündung. H. Gutzeit hat das spec. Gewicht der öligen Verbindung bei 27° zu 1,4741, bezogen auf Wasser gleicher Temperatur, bei 14° zu 1,4786 bestimmt; im Dampfzustande besitzt die Substanz sowohl in niederer als höherer Temperatur nur die Hälfte der berechneten Dichte, da sie im Moment des Verdampfens in zwei sich bei der Verflüssigung wieder vereinigende Moleküle zerfällt. Wahrscheinlich ist sie ein gechlorter Diameisensäureäther, ClH_2C $-O-CCl(-O-, -O-)CCl-O-CHCl_2$ oder $H_3C-O-CCl(-O-, -O-)CCl$ $-O-CCl_3$; erstere Formel verdient im Hinblick auf die Spaltung durch Aluminiumchlorid und auch deshalb den Vorzug, weil

sich ein der zweiten Formel entsprechender Körper nicht durch Erhitzen seiner Componenten: Methylchloroformiat und Perchlormethylformiat, darstellen liefs. Bei Zugrundelegung der ersteren Formel bleibt es immerhin auffällig, dafs die zur Bildung des Körpers zusammentretenden Componenten: chlorameisensaures Chlormethyl und chlorameisensaures Dichlormethyl nicht bestandfähig sind, wie die genaue Beobachtung des Chlorirungsvorganges sowohl beim ameisensauren als auch chlorameisensauren Methyl gelehrt hat. Hentschel erblickt aus diesen Gründen in der Verbindung ein *Trichlormethyldichloroformiat*, welches sich von der *Diameisensäure* ableitet, deren Methyläther, $C_2H_2O_2(OCH_3)_2$, wahrscheinlich das flüssige Methylformiat ist. Das Trichlormethyldichloroformiat ist mit Aether mischbar, wirkt auf Alkohol lebhaft ein, sinkt in Wasser als schweres Oel zu Boden, löst sich aber nach kurzem Erwärmen unter lebhafter Gasentwickelung; es bleibt dann neben wässeriger Salzsäure eine Formaldehydmenge zurück, welche einem Viertel des Kohlenstoffs der angewendeten Substanz entspricht. Nach den ausgeführten Bestimmungen wird bei dieser Zersetzung 1 Atom C als CO, zwei weitere Atome als CO_2 ausgeschieden, das letzte Kohlenstoffatom läfst sich, besonders wenn zur Zersetzung der Substanz Potasche angewendet wird, als Formaldehyd resp. *Hexamethylentetramin* nachweisen. Die Zersetzung mit Wasser erfolgt sichtlich in zwei Phasen; denn beim Erwärmen mit viel Wasser bildet sich zunächst eine klare, unter Schäumen Gas entwickelnde Lösung. Mit Salzsäure scheint sich die Substanz weniger leicht umzusetzen. Beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch eine zur schwachen Rothgluth erhitzte Röhre tritt Phosgengas und *Perchloräthan* neben schmierigen, kohligen Massen auf. Mit Alkohol entsteht keine einheitliche Verbindung, doch geht aus den bei der Reaction sich bildenden Verbindungen hervor, dafs zwei von den 5 Chloratomen des Moleküls relativ leichter gegen Aethoxyl ausgetauscht werden. Der Dampf der Aethoxylverbindung dehnt sich, über 305° erhitzt, um das Mehrfache seines ursprünglichen Volums aus. Nach einer Viertelstunde beträgt seine Dichte, ohne dafs die Ausdehnung beendet wäre, nur noch 2,83. Bei der Einwirkung von Natriumäthylat wird als

Endproduct *Diäthylcarbonat* aufser chlorhaltigen Zwischenkörpern erhalten. Beim Kochen von Trichlormethyldichloroformiat mit concentrirter Salpetersäure am Rückflufskühler löst sich dasselbe unter Entwickelung rothbrauner Dämpfe, die saure Flüssigkeit hinterläfst keinen Rückstand. Ammoniak zersetzt das Formiat unter lebhafter Reaction. Wird letzteres (1 Mol.) auf wasserfreies Natriumacetat (5 Mol.) getropft, so erfolgt Umsetzung nach der Gleichung $C_4H_3Cl_5O_4 + 5\,CH_3COONa = C_5H_8O_4 + C_4H_6O_3 + C_2H_4O_2 + 2\,CO_2 + CO + 5\,NaCl$. Es entsteht somit aufser Essigsäure und Acetanhydrid *Methylendiacetat* (Siedepunkt 164 bis 166°; uncorr.). Das Essigsäureanhydrid wird, wie ein Versuch das Trichlormethylformiat (1 Mol.) mit einer beschränkten Menge (2 Mol.) Natriumacetat zu zersetzen, lehrte, bei der Reaction erst in Folge einer secundären Reaction aus zunächst entstandenem Acetylchlorid gebildet. Aluminiumchlorid spaltet das Formiat in Kohlensäure, Methylenchlorid und Chloroform, welcher Verlauf der Zersetzung für die aufgestellte Constitutionsformel spricht; in Gegenwart von Benzol verläuft die Einwirkung unter Bildung von *Triphenylmethan* (Schmelzpunkt 92°) und *flüssigem Diphenylmethan*; einmal wurde aufserdem in geringer Menge eine bei 207° schmelzende Verbindung gewonnen, welche wahrscheinlich *Tetraphenyläthan* war. Schüttelt man wässerige Emulsionen von Formiat (1 Mol.) mit Anilin (4 Mol.), so fällt ein rasch erstarrendes Oel, und die überstehende Flüssigkeit enthält reichliche Mengen von salzsaurem Anilin. Der zerriebene, gut ausgewaschene, krystallinische, unangenehm stechend riechende Körper wird zur Beseitigung von etwas anhaftendem Carbanilid in möglichst wenig Aether gelöst, aus dem sich regelmäfsige, vierseitige Plättchen vom Schmelzpunkt 45° absetzen. Dieselben sind *Dicarbanilsäure-Trichlormethyläther*, $C_4H_3Cl_3O_4(NHC_6H_5)_2$. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Wasser; bei andauerndem Kochen mit letzterem entsteht zuerst am Geruch erkennbares *Phenylcyanat*, sodann *Carbanilid*, welches sich auch beim Zusammenschmelzen der Substanz mit Anilin oder unmittelbar aus Trichlormethyldichloroformiat und überschüssigem Anilin bildet. Die vollendete Zersetzung läfst

sich durch die Gleichung ausdrücken: $C_{16}H_{13}N_2Cl_3O_4 + H_2O = CO(NHC_6H_5)_2 + H_2CO + CO_2 + CO + 3HCl$. Mit wässerigen Alkalien zersetzt sich das dicarbanilsaure Trichlormethyl schon in der Kälte, doch konnte hierbei Phenylcarbylamin nicht nachgewiesen werden. Bei der trockenen Destillation entstehen reichliche Mengen von Phenylcyanat, bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure unter Salzsäureentwickelung und vorübergehender Blutrothfärbung der Schwefelsäure *Sulfanilsäure*. Durch Einwirkung von Trichlormethyldichloroformiat (1 Mol.) auf 2 Mol. *Phenol*natrium in wässeriger Lösung entsteht ein Oel; dasselbe enthält neben unzersetztem Formiat und Kohlensäurephenyläther *Diphenylkohlensäure-Trichlormethyläther*, $C_4H_3Cl_3O_4(OC_6H_5)_2$, eine bei 236 bis 240° siedende, ölige, durch wiederholte Destillation abscheidbare Flüssigkeit, die in ihrer Zusammensetzung dem oben beschriebenen Anilid entspricht. Beim Chloriren des Chlorameisensäure-Methyläthers hat Er einen weiteren Körper vom Siedepunkt 179,5 bis 180,5° (corr.) und spec. Gewicht 1,5191 als farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit erhalten, indem Er den Chlorirungsprocefs von Zeit zu Zeit unterbrach, die über 150° siedenden Flüssigkeitsantheile ausschaltete und fractionirte. Diese Substanz ist der Formel $C_6H_7Cl_5O_6$ entsprechend zusammengesetzt und entsteht auch beim Behandeln von *Methylcarbonat* mit Chlor; ihr Auftreten beim Chloriren von Chlorameisensäureäther ist auf einen gewissen, in der Darstellungsweise beruhenden Gehalt des letzteren an Methylcarbonat zurückzuführen. Hentschel behält sich die Untersuchung dieses gechlorten Kohlensäureabkömmlings vor. — Derselbe hat auch die schon von Cahours[1]) durchgeführte *Chlorirung* des *Ameisensäure-Methyläthers* aufs Neue studirt. Die Einwirkung des Chlors bewirkt leicht Zersetzung und Verkohlung, ja sogar Explosionen und wird sie wesentlich durch Mitwirkung der Sonnenstrahlen gesteigert; schon zerstreutes Tageslicht führt theilweise Zerstörung der in Chlorirung begriffenen Substanz herbei. Glatte Chlorirung und sehr befriedigende Ausbeute wird durch folgendes Verfahren

---

[1]) JB. f. 1847/48, 675.

erzielt: In den, durch einen Trichterfortsatz mit einem untergestellten Sammelgefäſs dicht verbundenen, $^1/_2$ Liter fassenden Belichtungskolben leitet man einerseits trockenes Chlor, andererseits den Dampf von Methylformiat; letzteres wird zur Erzielung gleichmäſsiger Dampfentwickelung aus einem Hahntrichter in ein im Wasserbade auf 100° erwärmtes U-förmiges Glasrohr getropft, worauf der Dampf durch eine Rohrverbindung in den Belichtungskolben steigt. Bei hellem Zimmerlicht erfolgt augenblickliche Vereinigung; das Einwirkungsproduct tropft aus dem heiſs gewordenen Belichtungskolben theilweise in das Sammelgefäſs, anderentheils entweicht dasselbe durch den aufrecht stehenden Kühler in eine mit Kältemischung umgebene Flasche. Das Sammelgefäſs befindet sich in einem auf 60° erhitzten Wasserbade, so daſs verflüssigtes Formiat wieder in dem Belichtungskolben aufsteigt. Die Ausbeute an gechlorten Producten aus 150 g Methylformiat betrug 200 g; dieselben bestanden aus *Chlorkohlensäure-Methyläther* (Siedepunkt 70 bis 71°), dem oben beschriebenen *Trichlormethyldichloroformiat*, $C_4H_3Cl_5O_4$, und einer geringen Menge des Körpers $C_6H_7Cl_5O_6$ (s. o.); die zwischen 32 bis 150° siedende Mischung sämmtlicher Producte incl. des im Vorlaufe befindlichen unveränderten Methylformiats konnte durch einstündiges Chloriren im Sonnenlichte fast quantitativ in *Perchlormethylformiat* (Siedepunkt 127,5 bis 128°) umgewandelt werden. *Chlorkohlensäure-Methyläther* läſst sich mit fast quantitativer Ausbeute aus Methylformiat gewinnen, wenn man aus einem in 60° warmem Wasser befindlichen Gefäſs Methylformiat-Dämpfe entwickelt, und in den zwischen Siedekolben und Rückfluſskühler eingeschalteten Belichtungskolben zu dem überschüssigen Dampfe Chlor langsam einströmen läſst; bei zu rascher Zufuhr tritt unter Flammenerscheinung theilweise Verkohlung ein; ist der Proceſs im zerstreuten Tageslicht eingeleitet, so verläuft er glatt. Beim Chloriren von Methylformiat entstehen somit auſser Chlorkohlensäureäther keine anderen Körper als die drei früher erwähnten Chlorirungsproducte des letzteren; der von Cahours[1])

[1]) l. c.

beschriebene, zwischen 180° bis 185° siedende Körper, den dieser Forscher beim Chloriren von Methylformiat gewonnen haben will und für Perchlormethylformiat erklärte, tritt bei diesem Vorgang nicht auf. — Hentschel giebt endlich eine übersichtliche Zusammenstellung der Eigenschaften und Umsetzungen Seines und des Cahours'schen Perchlormethylformiats und kommt auf Grund der offenbaren Gegensätze zu der Ueberzeugung, dafs Cahours nicht Methylformiat, sondern aus Versehen statt dessen vielleicht Aethylformiat chlorirt habe (?). Dafs der Cahours'sche Körper nicht allenfalls aus Perchlormethylformiat bei andauerndem Chloriren im Sonnenlichte entstanden sein kann, ist durch einen Versuch nachgewiesen worden; die Natur dieser Verbindung bedarf demnach noch der Aufklärung.

Einen Beitrag zur Kenntnifs des *dreibasischen Ameisensäure-Aethyläthers* und *verschiedener Methylale* lieferte M. Arnhold [1]), der aus dem Verhalten des ersteren Körpers Beweise für die Gleich- oder Ungleichheit der *Affinitäten* des *Kohlenstoffs* [2]) zu erbringen hoffte. Derselbe stellte den Ester nach Stapff [3]) mittelst alkoholfreien Alkoholats dar, nur wurde letzteres nach und nach gepulvert der Lösung des Chloroforms in Aether zugefügt und die Ausbeute so von 43 auf 53 Proc. des angewandten Chloroforms erhöht. Als Er 10 g des Esters auf 7 g Phosphorpentachlorid einwirken liefs, entstand Chloräthyl und eine chlorhaltige, zwischen 90 bis 150° siedende Substanz, welche dem mit Aether versetzten und mit Wasser behandelten Rückstande durch ersteres Lösungsmittel entzogen wurde. Auch bei Einwirkung von 9,3 g Phosphortrichlorid auf dieselbe Menge des Ameisensäureäthers bildete sich Chloräthyl, aufserdem *einbasischer Ameisensäure-Aethyläther* und *Phosphorigsäure-Aethyläther*. Für das Vorhandensein einer aus dem dreibasischen Aether durch Austausch einer Aethoxylgruppe gegen Chlor etwa entstandenen Verbindung ergaben sich keine Anhaltspunkte. Die Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf den Aether verläuft nach der Gleichung

---

[1]) Ann. Chem. 240, 192. — [2]) Siehe auch die JB. f. 1880, 592 citirte Abhandlung von Röse; auch Henry, JB. f. 1886, 34. — [3]) JB. f. 1870, 633.

$CH(OC_2H_5)_3 + HCl = HCOOC_2H_5 + C_2H_5Cl + C_2H_5OH$; mit *Brom* (1 Mol.) entstehen daraus in der Kälte Alkohol, Bromäthyl und Kohlensäure, ebenso verhält er sich gegen Jod. Farblose, reine, nach Franchimont[1]) bereitete Salpetersäure von 1,52 spec. Gewicht wirkt bei gewöhnlicher Temperatur mit explosionsartiger Heftigkeit; läfst man auf die mit kaltem Wasser abgekühlte Säure den Aether einwirken, so färbt sich die Flüssigkeit schliefslich dunkelgrün, und es entsteht im Sinne der Gleichung $CH(OC_2H_5)_3 + 3HNO_3 = 3C_2H_5ONO_2 + CH_2O_2 + H_2O$ *Salpetersäure-Aethyläther*; dieser bildet sich auch neben *Ameisensäure-Aethyläther* bei der Einwirkung von trockenem, salpetersäurefreiem Salpetrigsäureanhydrid: $CH(OC_2H_5)_3 + 3N_2O_3 = 2C_2H_5ONO_2 + HCOOC_2H_5 + 4NO$. In Folge seiner leichten Verwandlung in den einbasischen, eignet sich der dreibasische Aether nicht dazu, bestimmte Aufschlüsse über die Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffaffinitäten zu gewinnen. — Derselbe Forscher hat durch Einwirkung reinen *Methylenchlorids* auf nicht völlig alkoholfreie, im Einschlufsrohre selbst dargestellte Natriumalkoholate bei 100° verschiedene *Methylale* bereitet. Die Reaction kann als beendet angesehen werden, wenn im Rohr nur Flüssigkeit und pulveriges Chlornatrium zu bemerken sind. Der Röhreninhalt wird unter Nachspülen mit Wasser entleert und von letzterem noch die zum Lösen des Chlornatriums erforderliche Menge zugefügt. Nachdem kräftig geschüttelt, hebt man die wässerige Lösung ab, wäscht das zurückgebliebene Oel mit Wasser, entwässert und rectificirt dasselbe. Die Ausbeute an reinen Methylalen ist fast quantitativ. *Dimethylmethylal*, $CH_2(OCH_3)_2$, besitzt die von Kane[2]) und Renard[3]) beschriebenen Eigenschaften. Der Siedepunkt des *Diäthylmethylals*, $CH_2(OC_2H_5)_2$, stimmt mit den Angaben von L. Henry[4]) (82 bis 83°) und Greene (89° corr.)[5]) nicht ganz, wohl aber mit denen von Pratesi (87 bis 88°)[6]) überein; dasselbe gilt bezüglich des specifischen Ge-

[1]) Siehe die JB. f. 1883, 470 citirte Abhandlung. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 19, 175. — [3]) Siehe die JB. f. 1879, 481 citirte Abhandlung. — [4]) JB. f. 1885, 664. — [5]) JB. f. 1879, 491. — [6]) JB. f. 1883, 852.

wichtes, das Henry = 0,8275 bei 16° fand. *Dipropylmethylal*, $CH_2(OC_3H_7)_2$, das vor der Rectification öfter mit Wasser gewaschen werden mufs, ist eine ziemlich dickflüssige Substanz von nicht unangenehmem, in gröfserer Menge aber etwas widerlichem Geruch; *Diisopropylmethylal* eine farblose, ölige, angenehm riechende Flüssigkeit. *Diisobutylmethylal*, $CH_2(OC_4H_9)_2$, ist nur durch Rectification, nicht aber durch öfteres Waschen mit Wasser von überschüssigem Alkohol ganz zu befreien. Es ist eine farblose, ölige, unangenehm riechende Flüssigkeit, ebenso wie das *Diisoamylmethylal*, $CH_2(OC_5H_{11})_2$. Bei Darstellung des *Dioctylmethylals*, $CH_2(OC_8H_{17})_2$, ist es erforderlich, die Temperatur bis auf 120° zu steigern; man erhält es als schwach gelbliche, dickölige, unangenehm riechende Flüssigkeit. Die Bereitung des *Dibenzylmethylals*, $CH_2(C_7H_7O)_2$, welches eine über 360° siedende, schwach gelblich gefärbte, süfs-widerlich schmeckende, nicht gerade unangenehm riechende Flüssigkeit vorstellt, erfordert, um die Reaction vollständig zu machen, schliefsliche Steigerung der Temperatur auf 150° und Anwendung eines etwas alkoholhaltigen Alkoholats. Der Röhreninhalt besteht hier aus einer durchscheinenden gelatinösen Masse. Die weitere Behandlung desselben weicht von der oben beschriebenen insofern ab, als man zur besseren Trennung des Oels von der wässerigen Flüssigkeit Aether als Verdünnungsmittel hinzufügt, der nach dem Entwässern wieder abdestillirt wird. *Diphenylmethylal*, $CH_2(C_6H_5O)_2$, bereitet man mit vollkommen trockenem Natriumphenylat bei 100°. Nach dem Abdestilliren des zum Verdünnen benutzten Aethers erhält man die mehrmals rectificirte Verbindung als gelblich gefärbte, dick-ölige, phenolartig riechende Flüssigkeit. *Di-o-kresylmethylal*, $CH_2(C_7H_7O)_2$, wird aus Natriumkresylat und Methylenchlorid beim Erhitzen auf 120 bis 130° erhalten; die farblose, wenig angenehm riechende Flüssigkeit erstarrt sofort nach Entfernung des Aethers. Das auf analoge Weise entstehende *Di-p-kresylmethylal* bildet eine ziemlich farblose, über 360° siedende, höchst unangenehm riechende Flüssigkeit. Die gleichen Eigenschaften zeigt auch das *Di-m-kresylmethylal*. *Dithymylmethylal*, $CH_2(C_{10}H_{13}O)_2$, ist eine farblose, feste, unzersetzt siedende Substanz

von widerwärtigem Geruch. In nachfolgender Tabelle hat Arnhold die Siedepunkte und specifischen Gewichte der verschiedenen Methylale übersichtlich zusammengestellt:

	Siedepunkt des Alkohols	Siedepunkt des Methylals (corr.)	Spec. Gew. des Alkohols	Spec. Gew. des Methylals
Dimethylmethylal . .	66,0	41,5	0,799	0,854 bei 20°
Diäthylmethylal . . .	78,4	87,2	0,795	0,834 „ 20°
Dipropylmethylal . .	97,4	137,2	0,800	0,834 „ 20°
Diisopropylmethylal .	84,0	118,5	0,791	0,831 „ 20°
Diisobutylmethylal . .	108,0	164,3	0,800	0,824 „ 20°
Diisoamylmethylal . .	131,2	207,3	0,826	0,835 „ 20°
Dioctylmethylal . . .	191,0	über 360	0,830	0,846 „ 20°
Diphenylmethylal . .	182,0	298,8	1,066	1,092 „ 20°
Dibenzylmethylal . . .	204,0	über 360	1,051	1,053 „ 20°
Dithymylmethylal . .	230,0	„ 360	1,028	0,979 „ 50°
	Schmelzp. 44° Siedepunkt	Schmelzp. 36° Schmelzpunkt		
Di-o-kresylmethylal .	185,0	32,5	—	1,019 „ 50°
Di-p-kresylmethylal .	199,0	40,0	—	1,034 „ 50°
Di-m-kresylmethylal .	201,0	45,2	—	1,051 „ 50°

Ein von Demselben darüber angestellter Versuch, ob im Methylenchlorid das Chlor gegen saure Reste ausgetauscht werden könne, in ähnlicher Weise, wie dies Butlerow[1]) mit dem Jod des Methylenjodids durch Silberacetat gethan hat, ergab, dafs *Methylenchlorür* in absolut-alkoholischer Lösung bei 170°, nicht aber im Wasserbade im Sinne folgender Gleichung auf vollkommen entwässertes *Natriumacetat* einwirkt: $CH_2Cl_2 + 2CH_3COONa + 2C_2H_5OH = 2C_2H_4O_2 + CH_2(OC_2H_5)_2 + 2NaCl$. Als weiteres Product wurde Essigäther beobachtet; ein unter Ausschlufs von Alkohol angestellter Versuch zeigte, dafs unter diesen Umständen, selbst beim Erhitzen auf 260° unter Druck, eine Umsetzung zwischen Methylenchlorid und Natriumacetat nicht erfolgt. Trockenes Chlorgas verdrängt aus Methylenjodid das Jod; es entsteht unter starker Wärmeentwickelung *Methylenchlorür*; bei der Einwirkung von Brom auf das Jodid bildet sich, ebenfalls

[1]) JB. f. 1858, 420.

unter Freiwerden von Wärme, *Methylenbromür*. Als 9 g Methylenchlorid und 21 g Brom im Einschmelzrohr anfangs bis 150°, dann unter allmählichem Steigern der Temperatur bis 220° und täglich zweimaligem Oeffnen acht Tage lang erhitzt worden waren, lieferte die gelblich gewordene, nochmals rectificirte Masse *Monobromdichlormethan*, $CHBrCl_2$, eine farblose, bei 90,8° (corr.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,983; eine niedriger siedende Fraction bestand gröfstentheils aus unverändertem Methylenchlorid, aufserdem wurde ein höher siedendes, wasserstofffreies Product erhalten; sowohl erstere als letzteres gaben mit der auf vier beziehungsweise ein Mischungsgewicht berechneten Brommenge, mehrere Tage allmählich bis 250° unter mehrmaligem Oeffnen des Rohres erhitzt, ziemlich farbloses, bei 150,2° siedendes *Dibromdichlormethan*, CBr_2Cl_2, vom Schmelzpunkt 38°.

M. Spica und G. de Varda[1]) erhielten den *Chlorkohlensäure-Isopropyläther*, $ClCOOC_3H_7$, und *einige seiner Abkömmlinge*, ersteren durch sechsstündiges Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Isopropylalkohol (50 g) und Versetzen des Einwirkungsproductes mit Wasser. Sie empfehlen, behufs Erzielung eines gleichmäfsigen Gasstromes, das das flüssige Phosgen enthaltende Gefäfs mit Schnee zu kühlen. Der Ester bildet ein farbloses, senfölartig riechendes, bei gewöhnlicher Temperatur leicht flüchtiges, die Augen zu Thränen reizendes, widerlich schmeckendes, schweres Oel, das in Wasser unlöslich ist, von Aether und Alkohol aufgenommen wird. Ueber Chlorcalcium getrocknet, siedet es zwischen 93 bis 120°. Beim Eintröpfeln einer 34 procentigen[2]), schwach überschüssigen Ammoniaklösung in den mit dem zwei- bis dreifachen Volum 98 procentigen Alkohols verdünnten Aether (etwa 5 g) fällt unter Wärmeentwickelung ein körniger, wieder in Lösung gehender, weifser Niederschlag. Der Verdampfungsrückstand des klaren, flüssigen Reactionsgemisches hinterläfst, mit 98 procentigem Alkohol aufgenommen, Chlorammon, der Alkohol weifsen, krystallinischen *Carbaminsäure-Isopropyläther*, der, durch wiederholte Behandlung mit Alkohol gereinigt, weifse,

[1]) Gazz. chim. ital. 17, 165; Ann. chim. farm. [4] 5, 362. — [2]) Im Original steht 54 procentig (?).

leichte, schwach hygroskopische, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 36 bis 37° vorstellt. Dieselben sind geruchlos, von erfrischendem, eher bitterem Geschmack; durch Einwirkung von 2 Mol. *Anilin* auf den *Chlorkohlensäure-Isopropyläther* (1 Mol.) unter den oben beschriebenen Umständen entsteht unter mäfsiger Wärmeentwickelung ein röthliches, schwach stechend riechendes, flüssiges Product; der amorphe Verdampfungsrückstand desselben giebt, fein gepulvert, an kaltes Wasser salzsaures Anilin ab und es hinterbleibt *Phenylcarbaminsäure-Isopropyläther*, $(C_6H_5NH)COOC_3H_7$, der sich aus einer heifsen, alkoholischen, mit Wasser versetzten Lösung nach 10 bis 20 Tagen in weifsen, leichten, prismatischen, nadelförmigen Kryställchen vom Schmelzpunkt 42 bis 43° abscheidet. Die Verbindung löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, nicht in kaltem Wasser; unter warmem Wasser schmilzt sie zu einem Oel; sie besitzt einen schwach aromatischen Geruch und einen scharf caustischen Geschmack. Die aus alkoholischer Lösung gewonnenen, zu Flocken vereinigten Krystalle sind schmutzigweifs gefärbt.

L. Henry[1]) unternahm die eingehende Vergleichung der *synthetisch* dargestellten *Essigsäure* mit solcher anderer Herkunft. Er empfiehlt zum Verseifen des *Acetonitrils* aus Jodmethyl und Cyankalium concentrirte Salzsäure. Werden 41 g (1 Mol.) des Nitrils mit 100 g rauchender (40 procentiger) Säure zusammengebracht, so erhitzt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit von selbst, unter Abscheidung reichlicher Mengen Salmiak. Es mufs anfangs stark gekühlt, dann zur Beendigung der Reaction einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt werden. Die Masse wird schliefslich vollständig abdestillirt, das Destillat mit Natriumcarbonat neutralisirt und das zur Trockne gebrachte, gepulverte Salzgemenge in einer tubulirten Retorte mit trockenem, gasförmigem Chlorwasserstoff zersetzt. Die aus dem Sandbade abdestillirte Essigsäure erstarrt bei Winterkälte sofort. Die Ausbeute ist fast die theoretische. Durch nochmalige Krystalli-

---

[1]) Compt. rend. **104**, 1278.

sation, wobei das nicht sofort Erstarrende jedesmal zu beseitigen ist, wird eine absolut reine, unter 758 mm Druck constant bei 116,8 bis 117° (Thermometer ganz im Dampf) siedende Säure erhalten. Im Moment des Erstarrens zeigt das Thermometer 16,2°. Dasselbe ist bei der durch Gährung erhaltenen Säure der Fall, deren Siedepunkt unter gleichen Bedingungen zwischen 116,2 bis 117° liegt. Die bei der trockenen Destillation des Holzes entstehende Essigsäure kann nur schwierig im ganz reinen Zustande erhalten werden; ihre Erstarrungstemperatur ist 15,3°. Der Brechungsindex (*D*) wurde bei einer dem Schmelzpunkt nahe liegenden Temperatur zu 1,37297 für die synthetisch bereitete und zu 1,37310 für die Säure anderer Herkunft gefunden. Eine im Zustande der Ueberschmelzung befindliche Säure wird durch Einbringen einer Spur fester Säure anderer Herkunft sofort zum Erstarren gebracht. Die aus der künstlich dargestellten Essigsäure durch Behandeln mit Chlor im Sonnenlicht resultirende *Monochloressigsäure* siedet unter 764 mm Druck bei 184 bis 186° und schmilzt im geschlossenen Röhrchen zwischen 62 bis 63°; ihr *Aethyläther* siedet zwischen 142 bis 144°, besitzt bei 8° das spec. Gewicht 1,1722 und liefert mit Ammoniak das bei 119° schmelzende *Amid*. Nach Allem ist die synthetisch dargestellte Säure identisch mit der gewöhnlichen Essigsäure.

Ueber die Krystallform des schon von Rammelsberg [1]) untersuchten *essigsauren Uran-Lithiums* [2]) hat G. Wyrouboff [3]) Mittheilungen gemacht. Das beim Verdunsten wässeriger Lösungen über 15° erhaltene Salz, $LiUO_2(C_2H_3O_2)_3 . 3 H_2O$, dessen Wassergehalt stets etwas zu niedrig gefunden wurde, hat das spec. Gewicht 2,280. Krystallform: monosymmetrisch. $a : b : c = 1,2647 : 1 : 1,5849$, $\beta = 80° 7'$. Bei 25° gewonnene, zuweilen ziemlich grofse Krystalle, zeigen die Combination (001) $0P$, (100) $\infty \bar{P} \infty$, (110) ∞P, ($\bar{1}$01) $\bar{P} \infty$, ($\bar{1}$12) $^1/_2 P$; sie sind tafelförmig nach (001) oder einer Prismenfläche. Aus durch Essig- oder Salpetersäure verunreinigten Lösungen oder zwischen 35 bis 40° bilden sich verzerrte, meist

---

1) JB. f. 1884, 420. — 2) JB. f. 1884, 420. — 3) Zeitschr. Kryst. 12, 647 (Ausz.).

zu Zwillingen verwachsene Krystalle, an welchen aufserdem die Flächen von (011) P ∞, ($\bar{1}$21) 2 P 2 und (121) — 2 P 2 beobachtet wurden. Sie sind nicht spaltbar, die optische Axenebene ist parallel der Symmetrieebene; die erste Mittellinie bildet 29° mit der Verticalaxe im stumpfen Winkel β. $2E = 38°$ roth, 33° 24′ grün; keine geneigte Dispersion, aber ziemlich starke Doppelbrechung. Häufig finden sich complicirte Zwillinge. Aus reinen Lösungen unter 15° werden grofse, sehr leicht verwitternde Krystalle eines Salzes $LiUO_2(C_2H_3O_2)_3 . 5H_2O$, erhalten; dieselben sind im durchfallenden Licht gelb, im reflectirten bläulich und monosymmetrisch. $a:b:c = 0,9433 : 1 : 0,3203$, $\beta = 88° 23'$. Beobachtete Formen: (100) ∞P, (210) ∞P 2, (111) — P, ($\bar{1}$11)P, ($\bar{1}$01) P ∞ (121) 2 P 2. Die Ebene der optischen Axen ist parallel der Symmetrieebene; die erste Mittellinie bildet 12° mit der Verticalaxe im stumpfen Winkel β; $2E = 65° 14'$. Axendispersion fast Null, Dispersion der Mittellinien ebenfalls unmerklich. Aufserordentlich starke negative Doppelbrechung.

A. Michael[1]) hat das Verhalten der *Essigsäure*, beziehungsweise *einiger ihrer Derivate* gegen überschüssiges *Phosphorpentachlorid* studirt. Bei den in einem offenen, mit Rückflufskühler verbundenen Gefäfs ausgeführten Versuchen stieg die Temperatur nur wenig über 100°. Auf *Acetylchlorid* wirkt Phosphorpentachlorid (5 Thle.), selbst nach mehrwöchentlichem Erhitzen bis zum Kochen, nur sehr langsam ein. Der ätherische Auszug des in Wasser gegossenen Productes lieferte beim Fractioniren *Mono-* und *Trichloressigsäure*, zwischen diesen eine nicht krystallisirende, wahrscheinlich *Dichloressigsäure* enthaltende Fraction. Auf *Monochloressigsäure* wirkt Phosphorpentachlorid viel leichter ein. Nach zweitägigem Erhitzen von 10 g Säure (1 Mol.) mit 88 g (4 Mol.) des Chlorids war letzteres verschwunden; aus dem beim Eintragen in Wasser ungelöst gebliebenen Oel erhielt Er durch Fractioniren *Perchloräthylen*: $CH_2Cl{-}COOH + 3PCl_5 = CCl_2{=}CCl_2 + 2POCl_3 + PCl_3 + 3HCl$, in den höher siedenden Antheilen wahrscheinlich auch *Tetra-* und *Pentachloräthane*. *Phen-*

[1]) J. pr. Chem. [2] 35, 95.

oxyessigsäure reagirt mit 3 Mol. des Chlorids schon in der Kälte heftig, zuletzt ist im Wasserbade zu erwärmen. Nach der Behandlung mit Wasser resultirt eine feste Substanz und ein unlösliches, mit Dampf übergehendes Oel: *Trichlorphenoxyäthylen*[1]). Die feste Substanz, *Chlorphenoxyessigsäure*, krystallisirt aus Wasser in rhombischen, zwischen 151 bis 152° schmelzenden Prismen. Die Bildung beider Körper erfolgt im Sinne folgender Gleichungen: I. $C_6H_5OCH_2-COOH + 3PCl_5 = C_6H_5OCCl=CCl_2 + 2POCl_3 + PCl_3 + 3HCl$. II. $C_6H_5OCH_2-COOH + 2PCl_5 = C_6H_4ClOCH_2-COCl + POCl_3 + PCl_3 + 2HCl$; $C_6H_4ClOCH_2-COCl + H_2O = C_6H_4ClOCH_2-COOH + HCl$. Eine entstandene dritte, in Wasser sehr leicht lösliche Säure hat Derselbe nicht näher untersucht. — Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Phenylglycocoll* erhielt Er ein krystallinisches, chlorhaltiges Product.

Ueber die Untersuchungen von W. Dieff[2]) (W. Dijew) betreffs der Constitution des von M. Saytzeff[3]) bei der Einwirkung von Silberacetat auf *Tetrabromdiallylcarbinolacetat*, $(CH_2Br-CHBr-CH_2)_2CHOC_2H_3O$, gewonnenen *Essigesters*, $C_7H_{11}O(C_2H_3O_2)_3$, wurde schon früher[4]) berichtet. Derselbe ist eine dicke, farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,18013 bei 0° und 1,1642 bei 20°, bezogen auf Wasser gleicher Temperatur. Der daraus durch Verseifen mit Aetzbaryt erhaltene *Anhydroalkohol*, $C_7H_{11}O(OH)_3$, ein dicker Syrup von süſslich brennendem Geschmack, ist sehr wenig in Aether, leicht in Alkohol und Wasser löslich und ein Anhydroderivat des fünfatomigen Alkohols $(CH_2OH-CHOH-CH_2)_2CHOH$.

H. Trimble[5]) theilte mit, daſs *Amylacetat* wegen seiner Eigenschaft, ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für *Pyroxylin* zu sein, neuerdings technische Verwendung findet und in den Vereinigten Staaten im Groſsen durch Erhitzen von Natrium- oder Calciumacetat mit Fuselöl und Schwefelsäure bereitet wird. Der Ester siedet bei 137°, hat ein spec. Gewicht von 0,876 bei 15° und ist fast ganz unlöslich in Wasser; auſser Schieſsbaum-

---

1) JB. f. 1886, 1297. — 2) J. pr. Chem. [2] 35, 17. — 3) JB. f. 1876, 352. — 4) JB. f. 1886, 1302. — 5) Pharm. J. Trans. [3] 17, 1054.

wolle löst er leicht viele andere Stoffe, wie Tannin, flüchtige und nicht flüchtige Oele, Harze und Campher. Gute Schiefsbaumwolle löst sich darin bis zur Gallertconsistenz, so dafs das Gefäfs umgestürzt werden kann. Der Ester ist aus diesem Grunde ein werthvolles Hülfsmittel der *Celluloïd*fabrikation geworden und findet auch zur Bereitung gewisser, zum Ueberziehen von Messing und Kupfer gebrauchter *Lacke* Anwendung. Nach einem englischen Patent soll die durch Mischen von 200 Thln. Nitrocellulose mit 600 Thln. Amylacetat entstehende teigige Masse als Ersatz für Celluloïd dienen können. Ferner soll durch Zusatz von Ricinusöl, Kaolin und wenig ätherischem Oel ein zur Fabrikation künstlichen *Leders* geeignetes Material gewonnen werden.

M. Delacre[1]) befafste sich mit der Untersuchung einiger gechlorter Derivate des Essigäthers. Die bei 145° siedende Verbindung CH_3–CO–O–CH_2–CH_2Cl, ein Abkömmling des Glycolchlorhydrins, ist auf verschiedene Weise dargestellt worden; sie bildet sich auch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf letzteren Körper. Ueber das *Monochlorderivat* derselben, den *Monochloressigsäure-Chloräthyläther*, CH_2Cl–CO–O–CH_2–CH_2Cl, welcher in gleicher Weise aus *Monochloracetylchlorid* entsteht, liegen widersprechende Angaben vor; nach L. Henry[2]) siedet derselbe ohne Zersetzung zwischen 197 bis 198° (uncorr.), während er nach Mulder und Bremer[3]) nur im Vacuum ohne Zersetzung destillirt werden kann. Delacre glaubt, dafs erstere Angabe den Vorzug verdiene. Durch allmähliches Vermischen molekularer Mengen *Dichloracetylchlorid* und Glycolchlorhydrin unter Abkühlen und schliefsliches Erhitzen bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung auf dem Wasserbade entsteht das entsprechende Dichlorderivat: *Dichloressigsäure-Chloräthyläther*, $CHCl_2$–CO–O–CH_2–CH_2Cl, das, mit Wasser gefällt, mit Alkali gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet, unter 767 mm Druck ohne Zersetzung zwischen 209 bis 212° siedet, einen angenehm aromatischen Geruch und bei 15° ein spec. Gewicht von 1,2

[1]) Bull. soc. chim. [2] 48, 706. — [2]) JB. f. 1883, 1031. — [3]) JB. f. 1878, 371.

besitzt. In analoger Weise läfst sich mittelst *Trichloracetylchlorid* der angenehm riechende, chlorreichere Aether $CCl_3-CO-O-CH_2-CH_2Cl$, *Trichloressigsäure-Chloräthyläther*, bereiten; derselbe siedet unter 766 mm Druck ohne Zersetzung bei 217°; sein spec. Gewicht beträgt 1,251 bei 15°. Aus *Monochloracetylchlorid* und *Dichloräthylalkohol* entsteht durch Erhitzen bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung der *dreifach gechlorte Ester*, $CH_2Cl-CO-O-CH_2-CHCl_2$; das Reactionsproduct wird direct — ohne vorher mit Wasser zu fällen — destillirt; der Ester siedet bei 215° (corr., Druck 760 mm); der dem frisch destillirten Ester eigene, schwach saure Geruch verschwindet mit der Zeit und macht einem rein aromatischen Platz; man nimmt diesen beim Fällen des nicht destillirten Productes mit Wasser deutlich wahr. Das entsprechende, *höher gechlorte* Derivat, $CHCl_2-CO-O-CH_2CHCl_2$, besitzt, mit Wasser gefällt, einen angenehmen Geruch; dieser geht bei der Destillation in einen schwach sauren über, welcher sich bei längerem Aufbewahren verliert. Die Flüssigkeit siedet genau bei 223° (Druck 756 mm) und hat das spec. Gewicht 1,25 bei 15°. *Trichloracetylchlorid* und *Dichloräthylalkohol* bilden das bei 230° unter 760 mm Druck siedende, in einer Kältemischung nicht erstarrende *Pentachlorderivat*, $CCl_3-CO-O-CH_2-CHCl_2$. Von Abkömmlingen des *Trichloräthylalkohols* siedet nach Angaben Garzarolli's[1]) der *Essigsäure-Trichloräthyläther*, $CCl_3-CH_2-O-COCH_3$, unter Zersetzung bei 167°; Delacre hat die Verbindung nach dem von Ihm zur Gewinnung der analogen Dichlorverbindung benutzten Verfahren, durch zweitägiges, sehr gelindes Erhitzen und directe Destillation, bereitet. Dieselbe ging unter 747 mm Druck bei 170° (corr.) über und zeigte nach viermaligem Fractioniren nicht die geringste Zersetzung. Die vollständig klare, stark pfefferminzartig riechende Flüssigkeit besitzt bei 15° die Dichte 1,189. Erhitzt man während einiger Zeit molekulare Mengen von *Trichloräthylalkohol* und *Chloracetylchlorid* und destillirt das Product direct, so erhält man den bei 220° (corr., Druck 767 mm) siedenden Ester, $CH_2Cl-CO-O-CH_2$

---

[1]) JB. f. 1881, 583.

CCl_3; derselbe riecht anfangs schwach sauer, dann rein aromatisch und erstarrt nicht in einer Kältemischung. Spec. Gewicht bei 15° = 1,25. Der auf gleiche Art bereitete *Ester*, $CHCl_2$–CO –O–CH_2–CCl_3, siedet unter sehr gelinder Zersetzung zwischen 230 bis 231° (Druck 767 mm), riecht nach der Destillation unter vermindertem Druck schwach aromatisch und verändert sich unter Abgabe von Salzsäure beim Aufbewahren, bleibt dabei aber farblos. Spec. Gewicht = 1,267. Das noch *chlorreichere Product* CCl_3–CO–O–CH_2–CCl_3 siedet unter 767 mm Druck bei 236°, wobei sich unbedeutende Chlorwasserstoffentwickelung bemerkbar macht; bei vermindertem Druck werden schöne, farblose, fast geruchlose Krystalle vom Schmelzpunkt 24 bis 26° erhalten, die sich beim Aufbewahren unter geringer Salzsäureabgabe verflüssigen — die Flüssigkeit bleibt klar. Delacre hat die durch Einwirkung gechlorter Acetylchloride auf Chlorderivate des Aethylalkohols entstehenden Ester unter Berücksichtigung der Siedepunkte tabellarisch zusammengestellt und sei hiermit auf diese und eine einleitende geschichtliche Zusammenstellung betreffs dieser Körper verwiesen.

Derselbe [1]) wurde auch durch Seine Untersuchungen über die schon von Anderen [2]) studirte Einwirkung des *Acetylchlorids* und seiner *Chlorderivate* auf *Aldehyde* zu gechlorten Derivaten des Essigäthers geführt. Beim Vermischen des Chlorids mit *Acetaldehyd* (Siedepunkt 21°) erhitzt sich das Gemenge auf 60 bis 80°; bei Anwendung von *Paraldehyd* macht sich in Uebereinstimmung mit Franchimont's [3]) Angaben erst ein bedeutendes Sinken der Temperatur bemerkbar, dann erst tritt Erhitzung ein. *Mono-*, *Di-* und *Trichloracetylchlorid* wirken auf Aldehyd unter Schwärzung und Verharzung ein, auch eine Mischung des Monochlorids mit Paraldehyd schwärzt sich sehr rasch; ein einziges Mal konnten einige Tropfen einer Flüssigkeit erhalten werden, die schwerer als Wasser und darin unlöslich war, einer 12stündigen Behandlung mit Alkalien widerstand und, mit Chlor-

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 48, 713. — [2]) JB. f. 1858, 293; f. 1882, 731. — [3]) JB. f. 1882, 731 f.

calcium getrocknet, zwischen 160 bis 170° überzugehen schien; sie besafs einen besonderen ätherischen Geruch, reizte die Augen und schwärzte sich ziemlich rasch. Die Einwirkung von *Acetylchlorid* auf *Monochloraldehydhydrat* liefert nach Angaben Anderer [1]) ein einheitliches, zwischen 160 bis 165° siedendes Product. Delacre konnte wegen der schwierigen Beschaffung des Monochloraldehyds oder seines Hydrats die Reaction nicht näher studiren. Als Er das Chlorid mit einer sehr concentrirten *Lösung* von *Monochloraldehyd* zusammenbrachte, erhielt Er ein zwischen 150 bis 210° siedendes Gemenge; Er glaubt deshalb an einen ähnlichen Verlauf der Reaction, wie solcher auch für den Dichloraldehyd beobachtet wurde. — Die Einwirkung *gechlorter Acetylchloride* auf *Monochloraldehyd* hat — vielleicht wegen unvollkommenen Trocknens des Aldehyds — keine bestimmten Resultate geliefert, dagegen vereinigten sich *Acetylchlorid* und wasserfreier *Dichloraldehyd* quantitativ im Sinne folgender Gleichung: $CH_3-COCl + CHCl_2-CHO = CH_3-CO-O-CHCl-CHCl_2$. Die Verbindung riecht angenehm fruchtartig, ähnlich dem entsprechenden Körper aus Chloral, siedet bei 185° und giebt beim Aufbewahren Salzsäure ab, ebenso bei der nicht lebhaft verlaufenden Einwirkung von Essigsäure, welche zu einem bis gegen 230° siedenden, dickflüssigeren Product führt. Aus 2 Mol. *Acetylchlorid* und 1 Mol. *Dichloraldehydhydrat* entsteht ein unregelmäfsig zwischen 180 bis 230° siedendes Product; nur einmal wurden farblose, bei 52° schmelzende Krystalle, $(CH_3COO)_2CH-CHCl_2$, erhalten (Siedepunkt 220 bis 222°). Ihre Bildung erfolgt im Sinne der Gleichungen $CHCl_2-CH(OH)_2 + 2CH_3COCl = CH_3COOH + HCl + CH_3CO-O-CHCl-CHCl_2$ u. $2CH_3CO-O-CHCl-CHCl_2 + CH_3COOH = (CH_3COO)_2CH-CHCl_2 + CH_2Cl-CO-O-CHCl-CHCl_2$ [2]). *Monochloracetylchlorid* und *Dichloraldehyd* reagiren nur schwach auf einander. Durch 42stündiges Erhitzen von je 22 g der beiden Körper auf dem Wasserbade unter Druck und darauf folgende directe Destillation resultirt aufser einigen in Wasser unlöslichen Tropfen ein fast ganz unterhalb 120° übergehendes

[1]) JB. f. 1882, 736. — [2]) $+ H_2$? Die Gleichung des Originals ist unrichtig.

Destillat; nach 18stündigem Erhitzen auf 150° schwärzt sich dieses, bleibt aber homogen; Wasser fällt daraus eine geringe Menge des entsprechenden *Esters*, $CH_2Cl-CO-O-CHCl-CHCl_2$, der, mit Alkali behandelt und über Schwefelsäure getrocknet, zwischen 226 bis 228° (756 mm Druck) ohne merkliche Zersetzung siedet und eine farblose, dicke, aromatisch riechende Flüssigkeit vorstellt. Aus *Trichloracetylchlorid* und *Dichloraldehyd* wird nach gleichem Verfahren ein schwarzes, halbfestes Reactionsproduct erhalten; beim Versetzen mit Wasser schienen sich einige Krystalle abzuscheiden, die nach wiederholter Destillation jedoch nicht wieder erschienen. Die Ausbeute an dem zwischen 235 bis 240° siedenden Ester ist eine geringe. Das aus wasserfreiem *Chloral* und *Acetylchlorid*[1]) hervorgehende *Chloralacetylchlorid* (*Tetrachloräthylacetat*) wird in nahezu theoretischer Ausbeute durch viertägiges Erhitzen der Mischung auf 100° erhalten; sein Siedepunkt liegt bei 193°, während ihn V. Meyer[1]) mit 185° angiebt. Durch mehrtägiges Erhitzen gechlorter Acetylchloride mit Chloral konnten Ester in nennenswerther Menge nicht erhalten werden.

G. Gehring[2]) hat aus dem durch Destillation von Ricinusöl mit Kalihydrat entstehenden *secundären Octylalkohol* (*Methylhexylcarbinol*[3])) mittelst der Salzsäuremethode die entsprechenden *Ester* der *Mono-*, *Di-* und *Trichloressigsäure* dargestellt. Aequivalente Mengen des Alkohols und krystallisirter Monochloressigsäure erwärmen sich beim Einleiten des trockenen Gases stark, trotzdem muſs schlieſslich zur Vollendung der Reaction 30 Stunden am Rückfluſskühler erhitzt werden, wobei die Temperatur langsam, schlieſslich auf 170° zu steigern ist. Das mit Wasser abgeschiedene, wie üblich behandelte und über Chlorcalcium getrocknete Product siedet nach mehrmaligem Fractioniren bei 234°. Der *Monochloressigsäure-Octyläther*, $CH_2Cl-CO_2C_8H_{17}$, ist ein farbloses, neutrales, leicht bewegliches Oel von stechendem, ätherischem Geruch und brennendem Geschmack; dasselbe erzeugt auf Papier bleibende Fettflecken, brennt mit dunkelgrüner

---

[1]) JB. f. 1870, 610; vgl. auch die JB. f. 1874, 508 citirte Abhandlung von Meyer und Dulk. — [2]) Compt. rend. 104, 1000. — [3]) JB. f. 1869, 368.

Flamme und löst sich in jedem Verhältniſs in Aether und Alkohol. Sein spec. Gewicht ist bei 10° = 0,9904. Aehnliche Eigenschaften, nur einen weniger ausgesprochenen Geruch und Geschmack, besitzen die entsprechenden Aether der *Di-* und *Trichloressigsäure*. Ersterer, $CHCl_2-CO_2C_8H_{17}$, siedet bei 244°, letzterer bei ca. 260°, im Vacuum bei 170°. Zur Darstellung des *Dichloräthers* lieſs Gehring das Salzsäuregas auf eine Mischung von getrocknetem, fein gepulvertem *dichloressigsaurem Kali* und *Octylalkohol* (in geringem Ueberschuſs) einwirken, die Zeitdauer des Erhitzens war die gleiche wie oben; dasselbe wurde unterbrochen, als — bei 175° — lebhaftes Aufkochen eintrat. Der *Trichloressigsäure-Octyläther*, $CCl_3-CO_2C_8H_{17}$, läſst sich aus der Säure und dem Octylalkohol wie der monogechlorte Ester gewinnen; man beginnt mit dem langsamen Erwärmen bis auf 150° nach einer Stunde, bei welcher Temperatur man die Masse acht bis neun Stunden lang erhält und dann wie oben weiter verarbeitet.

A. P. N. Franchimont hat in Gemeinschaft mit E. A. Klobbie[1]) die *Amide*, Methyl- und Aethylamide der *Trichlor-* und *Trimethylessigsäure* dargestellt und ihr Verhalten gegen wasserfreie Salpetersäure[2]) geprüft. *Methyltrichloracetamid*, $CCl_3-CO-NH(CH_3)$, entsteht unter Wärmeentwickelung beim Vermischen von *Trichloressigsäure-Aethyläther* mit einem geringen Ueberschuſs einer wässerigen, 30 procentigen *Methylaminlösung*. Mit Wasser, in welchem sie schwer löslich ist, gewaschen und aus Aether umkrystallisirt, bildet die Verbindung weiſse, bei 105 bis 106° schmelzende Krystalle. *Trichloracetdimethylamid* (*Dimethyltrichloracetamid*), $CCl_3-CO-N(CH_3)_2$, bereiteten Sie durch Eintropfen einer ätherischen Lösung von *Trichloracetylchlorid* in eine eben solche, mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlte Lösung von *Dimethylamin* unter beständigem Schütteln. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird abfiltrirt. Das Amid hinterbleibt aus dem Aether als eine zwischen 230 bis 233° (755,5 mm Druck) unter geringer Zersetzung siedende, pfefferminzartig riechende und schmeckende Flüssigkeit, die nach

---

1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 6, 234. — 2) Vgl. JB. f. 1883, 470, 636; f. 1885, 1313.

wiederholter Destillation im Vacuum farblos ist, bei 15° das spec. Gewicht 1,441 besitzt, bei —20° noch nicht, wohl aber in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Aether erstarrt. Die Verbindung ist wenig löslich in Wasser; ihre Dampfdichte entsprach dem berechneten Werth. *Trichloracetdiäthylamid* (*Diäthyltrichloracetamid*), CCl_3–CO–N$(C_2H_5)_2$, auf gleiche Weise wie die entsprechende Dimethylverbindung bereitet, ist eine nach mehrmaliger Destillation (im Vacuum) zu grofsen, durchsichtigen Krystallen vom Schmelzpunkt 27° erstarrende Flüssigkeit. Diese Beobachtungen sind im Widerspruch mit den Angaben von Cloëz [1]), welcher letztgenannte zwei Verbindungen aus Perchloraceton, und zwar das Dimethylderivat als einen bei 104°, das Diäthylamid als bei 90° schmelzenden Körper gewonnen hat; vielleicht finden diese Abweichungen in einer möglichen Polymerisation ihre Erklärung. Dieselben machen darauf aufmerksam, dafs Cloëz wohl Dimethyl-, aber nicht, wie Er angiebt, Trimethylamin auf Perchloraceton einwirken liefs, und dafs die von diesem Forscher mitgetheilten analytischen Daten hinsichtlich des Chlorgehaltes einen Irrthum enthalten. *Trimethylacetamid* entsteht durch Erhitzen des *Ammoniumsalzes* der aus Pinakolin dargestellten *Trimethylessigsäure* [2]) auf 220 bis 230° unter Druck. Das aus Wasser umkrystallisirte Amid bildet lange, feine Nadeln, schmilzt bei 153 bis 154°, sublimirt schon unterhalb dieser Temperatur und siedet gegen 212° (Barometer 766,5 mm bei 18°). *Trimethylessigsäure-Methyläther* gab, mit einer wässerigen Lösung von *Methylamin* vermischt, bei zweitägigem Stehen nicht das erwartete *Trimethylacetmethylamid*; bei 10- bis 12 stündigem Erhitzen im Druckrohr auf 150° lieferte das einige Zeit im Vacuum aufbewahrte, dann destillirte Reactionsgemisch saures *Trimethylacetat* des *Methylamins*, $CH_3NH_2 . [(CH_3)_3C–COOH]_2$; der zwischen 168 bis 170° übergegangene Antheil erstarrte zu feinen Nadeln. Der hygroskopische Körper löst sich sehr leicht in Wasser, Aether und Methylalkohol, wenig in Petroläther, seine wässerige Lösung reagirt sauer. Er schmilzt gegen 81° und siedet unter

[1]) JB. f. 1886, 1639. — [2]) JB. f. 1873, 573, 575; f. 1882, 401.

750 mm Druck zwischen 173 bis 175° (Thermometer ganz im Dampf). Bei einer nur wenig über den Siedepunkt gesteigerten Temperatur zersetzt er sich im Dampfzustande zum gröfsten Theil. Das gesuchte *Trimethylacetmethylamid* haben Sie dann durch Einwirkung einer absolut ätherischen Lösung des *Chlorids* der *Trimethylessigsäure* auf *Methylamin*, nach dem Abdestilliren des Aethers, als eine zwischen 203 bis 204° (Druck 759,1 mm bei 13°) übergehende Flüssigkeit erhalten. Der Körper ist geruchlos, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und sublimirt schon unterhalb seines bei 91° liegenden Schmelzpunktes. Dampfdichtebestimmungen ergaben die vorauszusehenden Werthe. *Trimethylacetäthylamid*, $(CH_3)_3C{-}CO(NHC_2H_5)$, auf gleiche Weise wie vorige Verbindung bereitet, ein schön krystallisirender, geruchloser Körper, schmilzt bei 49°, siedet ebenfalls zwischen 203 bis 204° (unter 765 mm Druck, Temperatur 17°) und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Das leicht in Wasser lösliche, bei — 17° noch nicht erstarrende *Dimethylamid*, $(CH_3)_3C{-}CO{-}N(CH_3)_2$, siedet zwischen 185 bis 186° (unter einem Druck von 754 mm, Temperatur 13°). Das spec. Gewicht ist 0,912 bei 17°. *Trimethylacetdiäthylamid*, $(CH_3)_3C{-}CON(C_2H_5)_2$, eine farblose, in Aether und Alkohol lösliche Flüssigkeit von schwach an Pfefferminz erinnerndem Geruch, wird durch Wasser von 0° sehr viel reichlicher aufgenommen, als von solchem gewöhnlicher Temperatur. Es siedet ziemlich constant bei 203° und hat bei 15° das spec. Gewicht 0,891. Diese Verbindung sowohl, wie das entsprechende Dimethylamid, trübte sich beim Erwärmen und schied kurz ehe die Flüssigkeit ins Sieden gerieth, einen Tropfen einer dicken, ungefärbten Flüssigkeit ab, der sich nicht mehr mit der Flüssigkeit mischte und im Destillirgefäfs zurückblieb. *Trichloracetamid* sowie sein Monomethyl- und Aethylderivat werden von wasserfreier Salpetersäure nur langsam unter Entwickelung von Stickoxydul angegriffen; Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht ruft keine Wärmeentwickelung beim Lösen des Monomethylamids hervor; dasselbe kann damit ohne wesentliche Zersetzung bis zum Sieden erhitzt werden, und eine Mischung von concentrirter Salpetersäure (1,5) und Schwefelsäure ist

scheinbar ohne Einwirkung darauf. Beim Auflösen des Aethylamids in schwächerer Salpetersäure wurde sogar Temperaturerniedrigung beobachtet; das Dimethylamid löst sich in wasserfreier Salpetersäure ohne Gasentwickelung, selbst beim Erhitzen ist keine Einwirkung bemerkbar; bei fünftägigem Stehen einer Lösung des Diäthylamids mit solcher Säure war lebhafte Gelbfärbung und Gasentwickelung eingetreten, die Flüssigkeit roch nach Chlor; demnach scheint bezüglich der Einwirkung der Salpetersäure auf Alkylamide der fünfte Fall möglich [1]), dafs die monoalkylirten Amide unter Entwickelung von Stickoxydul angegriffen, die Dialkylamide unverändert bleiben. — Von *Derivaten* der *Trimethylessigsäure* wird das *Amid* durch wasserfreie Salpetersäure sofort bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, indem sich aus je 1 Mol. der Base 1 Mol. Stickoxydul entwickelt; das zugehörige Aethyl- und Methylamid wird ebenfalls sofort, aber weniger heftig angegriffen; das Dimethylamid entwickelt mit der Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur, selbst nach 24 stündigem Stehen kein Gas, später liefsen sich jedoch Krystalle von *Mononitrodimethylamin* [2]) aus der Flüssigkeit isoliren; das *Trimethylacetdiäthylamid* lieferte nur eine geringe Spur von *Nitrodiäthylamin*. — Aus Ihren Versuchen mit den Derivaten der Trimethylessigsäure ziehen Dieselben den Schlufs, es liefsen sich die Wasserstoffatome der Methylgruppe im Acetamid und seinen Derivaten durch Gruppen ähnlichen Charakters, beispielsweise Methyl, ersetzen, ohne dafs der Verlauf der fraglichen Reaction mit Salpetersäure dadurch beeinflufst würde; das Verhalten der Derivate der *Trichloressigsäure* zeige dagegen den grofsen Einflufs, welchen der Charakter der mit dem Carbonyl verbundenen Gruppe ausübt.

A. Haller [3]) hat Seine Voraussetzung, dafs der *Cyanessigäther* [4]) analog anderen, die Atomgruppe CN in gewisser Stellung enthaltenden Verbindungen, ein durch Metall vertretbares Wasser-

[1]) Vgl. diesen JB. S. 1531. — [2]) JB. f. 1883, 636; f. 1884, 501, 1308, 1326; f. 1885, 1315, 1316. — [3]) Compt. rend. 104, 1626; Bull. soc. chim [2] 48, 27; vgl. auch diesen JB. S. 1604. — [4]) JB. f. 1874, 561, 577.

stoffatom besitze, neuerdings bestätigt gefunden. Man erhält das *Natriumderivat* des Aethers, $(CN)CHNa-COOC_2H_5$, durch Eintragen der theoretischen Menge gelösten *Natriumalkoholats* (aus 2,3 g Natrium und 30 g absolutem Alkohol) in den mit seinem gleichen Volum eben solchen Alkohols verdünnten Cyanessigäther (11 g). Die krystallinische Masse wird im Vacuum über Schwefelsäure auf porösen Platten getrocknet; die so erhaltene weifse Verbindung ist fast unlöslich in absolutem Alkohol, wird von Wasser, in dem sie sich löst, zersetzt und zieht an der Luft leicht Feuchtigkeit sowie Kohlensäure an. Wird die Menge des absoluten Alkohols so weit vermehrt, dafs das Natriumderivat in Lösung bleibt, so ist die entstehende Flüssigkeit zur Gewinnung anderer Metallderivate im Wege der doppelten Umsetzung geeignet. Ein so darstellbares *Silberderivat* ist ein schwach gelblicher, nicht lichtbeständiger, durch heifses Wasser zersetzlicher Körper, der mit Jodäthyl eine nach Carbylamin riechende Flüssigkeit, zweifellos den *Aether* der *Aethylisocyanessigsäure*, liefert; die blaugrüne *Kupferverbindung* wird mit Wasser erhitzt grau, die *Zinkverbindung* ist weifs. Alle diese Derivate erleiden beim Auswaschen mit Wasser unter Abgabe von Cyanessigäther Zersetzung. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf die alkoholische Lösung des Natriumcyanessigäthers scheidet sich aus der trübe werdenden Flüssigkeit Jodnatrium ab; sich selbst überlassen, färbt sie sich dunkelgrün. Nach dem Verjagen des Alkohols kann durch Wasser ein dunkles Oel gefällt werden, das nach dem Trocknen über Chlorcalcium zwischen 210 bis 215° übergeht und ohne Zweifel den *Aethylcyanessigäther*, $CH(C_2H_5)(CN)COOC_2H_5$, vorstellt. In ätherischer Lösung liefert das beschriebene *Natriumderivat* mit *Chloracetyl Acetylcyanessigäther* [1]), der, wie A. Haller und A. Held vermutheten, identisch ist mit dem von W. James [2]) dargestellten *Cyanacetessigsäure-Aethyläther.* Jene haben dies dadurch bewiesen, dafs Sie die Versuche dieses Forschers mit Hülfe des folgenden verbesserten Verfahrens wiederholten [3]).

---

1) JB. f. 1882, 845. — 2) Vgl. diesen JB. S. 1726 f. — 3) Compt. rend. 104, 1627; Bull. soc. chim. [2] 47, 888.

50 g *Monochloracetessigäther* (Siedepunkt 195 bis 197° bei gewöhnlichem Druck, 108 bis 110° bei 20 bis 25 mm) werden mit 40 g fein pulverisirtem *Cyankalium* und etwa 200 ccm absolutem Alkohol vermischt, die in der Kälte beginnende Umsetzung wird nach drei bis vier Stunden durch Erwärmen im Wasserbade vollendet, der Alkohol abdestillirt, die mit Schwefelsäure angesäuerte, wässerige Lösung des Rückstandes mit Aether ausgeschüttelt und dieser nach dem Trocknen mit Chlorcalcium verdunstet. Der hinterbleibende rohe Ester wird zweimal im Vacuum rectificirt. Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren 10 g, ist also bedeutend gröfser als bei dem von James. — Später bedienten sich Dieselben[1]) folgender Darstellungsmethode: 23 g *Cyanessigäther* wurden in dem gleichen Gewichte absoluten Alkohols gelöst, dazu erst eine aus 4,6 g Natrium und 60 g absoluten Alkohols bereitete Aethylatlösung, sodann — ohne Rücksicht auf den entstandenen Niederschlag — 8 g (1/2 Mol.) *Acetylchlorid*, in 20 g Aether gelöst, hinzugefügt und die Flüssigkeit bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction erwärmt. Der beim Abdampfen auf dem Wasserbade hinterbliebene Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, unveränderter Cyanessigäther mittelst Aether entfernt und die angesäuerte, wässerige Schicht mit dem gleichen Lösungsmittel ausgeschüttelt. Der daraus hinterbleibende Ester ist, wie oben angegeben, schliefslich noch mit Hülfe der Calciumverbindung zu reinigen; er bildet sich nach der Gleichung $2\,CHNa(CN)COOC_2H_5 + CH_3COCl = NaCl + CH_2(CN)\text{-}COOC_2H_5 + CH_3\text{-}CO\text{-}CNa(CN)\text{-}COOC_2H_5$. Der so dargestellte *Acetylcyanessigäther* ist, wie der aus Natriumacetessigäther und Chlorcyan bereitete Ester, eine farblose, unter 15 bis 20 mm Druck gegen 119° siedende Flüssigkeit, die sich mit Eisenoxydsalzen tiefroth färbt und manchmal plötzlich zu bei 26° schmelzenden Nadeln erstarrt. Eine Vergleichung der Kali- und Calciumsalze, die einerseits aus dem nach James, andererseits aus dem nach den oben beschriebenen Verfahren dargestellten Aether bereitet wurden, ergab vollständige Uebereinstimmung. Das aus reinem

[1]) Compt. rend. 105, 115.

Aether mit Kaliumcarbonat gewonnene, aus absolutem Alkohol umkrystallisirte *Kaliumsalz*, $C_7H_8KNO_3$, bildet sternförmig gruppirte, feine Nadeln, die *Calciumverbindung*, $(C_7H_8NO_3)_2Ca . 3 H_2O$, aus 70procentigem Alkohol, wird zwischen 130 und 140° wasserfrei. Dafs Haller und Held in dieser Verbindung früher [1]) nur 2 Mol. Wasser fanden, rührt daher, dafs Sie dieselbe damals im Vacuum getrocknet haben, wobei 1 Mol. entweicht. Sie ziehen aus Ihren Versuchen den Schlufs, dafs dem auf drei verschiedene Methoden darstellbaren *Acetylcyanessigäther* und dem damit identischen *Cyanacetessigäther* von James [2]) die Formel $CH_3-CO-CH(CN)-COOC_2H_5$ zukommt, sowie dafs ferner der *Monochloracetessigäther* ein der Formel $CH_3-CO-CHCl-COOC_2H_5$ entsprechendes α-Derivat sei und nicht, wie Letzterer annimmt, das γ-Derivat $CH_2Cl-CO-CH_2-COOC_2H_5$. Der *Monochloracetessigäther* wird leicht durch Sättigen von 100 g Acetessigäther mit Chlor in der Kälte bis zu einer Gewichtszunahme von 30 g, Waschen mit Wasser und darauf folgende Rectification erhalten. Die Abkömmlinge des Natriumcyanessigäthers sollen näher studirt werden.

Das *Natriumderivat* des *Cyanessigäthers*, $(CN)CHNa-COOC_2H_5$, ist auch von L. Henry [3]) als leichte, weifse, pulverige, sehr hygroskopische und leicht schmelzbare Masse durch Auflösen von Natrium in dem mit wasserfreiem Aether verdünnten Ester, und zwar selbst bei gewöhnlicher Temperatur, erhalten worden. Mit Alkyljodiden setzt es sich zu flüssigen, in Wasser unlöslichen Estern um, die schwerer sind als dieses und einen von dem Cyanessigäther verschiedenen, angenehmen Geruch besitzen. Der auf diese Weise dargestellte *Methylcyanessigäther*, $(CN)CH(CH_3)-COOC_2H_5$, siedet bei 194°, das entsprechende *Aethylderivat* bei 204 bis 205° und die *Allylverbindung* bei 215 bis 220°. Mit wässerigem Ammoniak liefert *Cyanessigäther* leicht Krystalle von *Cyanacetamid*, $(CN)CH_2-CONH_2$, während sich die substituirten Ester nur sehr langsam damit umsetzen. *Cyanacetamid* bildet aus

---

[1]) JB. f. 1882, 846. — [2]) Dieser JB. S. 1726 f. — [3]) Compt. rend. 104, 1618; vgl. diesen JB. S. 1601.

Alkohol kleine, bei 118° schmelzende Nadeln, *Aethylcyanacetamid*, $(CN)CH(C_2H_5)-CONH_2$, kleine, perlmutterartige Flitter vom Schmelzpunkt 113°. Mit *Chlorkohlensäure-Aethyläther* entsteht aus Natriumcyanessigäther krystallisirender *Cyanmalonsäure-Aethyläther*, $(CN)CH(COOC_2H_5)_2$ [1]). Die Alkoholradicale können in den Cyanessigäther auch mittelst in Alkohol gelösten Natriumäthylats eingeführt werden. Chlor oder Brom ersetzen in dem Aether leicht ein Wasserstoffatom der Methylengruppe. Der *Monochlorcyanessigsäure-Aethyläther*, $(CN)CHCl-COOC_2H_5$, ist eine farblose, wie Chlorpikrin riechende Flüssigkeit, welche gegen 190° siedet. Den Schmelzpunkt der in gut ausgebildeten Krystallen erhaltenen *Cyanessigsäure* fand Henry zwischen 65 bis 66°, gegenüber van't Hoff (55°) [2]). Er beabsichtigt die Säure der trockenen Destillation zu unterwerfen.

A. Haller und G. Arth [3]) stellten *Succinimido-* und *Campherimidoëssigäther* wie folgt dar: Zu einer absolut alkoholischen Lösung von 1 Mol. *Succinimid* wurde 1 Mol. *Natriumalkoholat* gesetzt, das Gemisch mit 1 Mol. *Monochloressigäther* erwärmt und der Alkohol nach dem Verschwinden der alkalischen Reaction abdestillirt. Die hinterbliebene, zerfliefsliche Masse krystallisirten Sie mehrmals aus Aether um. Die so erhaltenen feinen, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln schmolzen bei 66,5° (corr.) zu einer farblosen, lange im Zustande der Ueberschmelzung bleibenden Flüssigkeit. Der Succinimidoëssigäther bildet sich nach der Gleichung $[-CO-(CH_2)_2-CO-]=NNa + CH_2Cl-COOC_2H_5 = NaCl + [-CO-(CH_2)_2-CO-]=NCH_2-COOC_2H_5$. In demselben kann der Wasserstoff der mit dem Stickstoff direct verbundenen Methylengruppe durch Metall ersetzt werden. Das gallertartige, fest an den Trockentellern haftende Natriumderivat, $[-CO-(CH_2)_2-CO-]=NCHNa-COOC_2H_5$ (gefunden 13 Proc. Na, berechnet 11,11 Proc.), erhielten Sie durch Einwirkung von aus 0,43 g (etwa 1 Mol.) *Natrium* und absolutem Alkohol bereitetem Alkoholat, auf 3,7 g (1 Mol.) *Succinimidoëssigäther* in 10 Thln. desselben Lösungsmittels. Getrocknet hat die hygroskopische

[1]) JB. f. 1882, 831. — [2]) JB. f. 1875, 528. — [3]) Compt. rend. 105, 280.

und in Wasser lösliche Verbindung ein hornartiges Aussehen. Dieselbe soll näher untersucht werden. Den *Campherimidoëssigäther* stellten Sie in analoger Weise durch Einwirkung von Monochloressigäther auf das *Natriumderivat* des *Campherimids* [1]) in absolut alkoholischer Lösung dar; er bildet aus Alkohol grofse, durchsichtige, in Aether lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 86°.

W. G. Mixter und F. O. Walther [2]) beschrieben einige *Nitroderivate* des *Oxanilids*. Das *p-Dinitrooxanilid*, $C_2O_2[NHC_6H_4NO_2]_2$, mit dem Schmelzpunkt 260°, von Hübner und Rudolph [3]) haben Dieselben durch Erwärmen von 10 g Oxanilid mit 150 ccm Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht auf dem Wasserbade erhalten. Das Anilid löst sich nicht, sondern wird in eine dicke, teigartige Masse verwandelt. Die Ausbeute an mit Wasser gewaschenem und bei 100° getrocknetem Producte betrug 12 g statt der theoretisch berechneten 13,7 g. *Tetranitrooxanilid*, $C_2O_2[NHC_6H_3NO_{2[2]}NO_{2[4]}]_2$, bildet sich, wenn Oxanilid langsam in rothe, rauchende Salpetersäure eingetragen und die Lösung 10 bis 15 Minuten lang gekocht wird. Man wäscht die erkaltete, krystallinische Abscheidung zwei- oder dreimal mit Salpetersäure (1,4), dann mit Wasser, schliefslich einmal mit Alkohol und trocknet sie bei 100°. Ausbeute annähernd 11 g aus 10 g Oxanilid; weniger als die Hälfte dieser Menge, aber nicht so reines Product, wird noch beim Verdünnen der sauren Mutterlaugen mit Wasser erhalten. *Tetranitrooxanilid* ist weifs, schmilzt bei 300° und ist in heifsem Alkohol, Benzol und Eisessig nur wenig löslich; eine heifse, zweiprocentige Kaliumhydroxydlösung, warme Schwefelsäure und alkoholisches Ammoniak verseifen es leicht unter Bildung des bei 182° schmelzenden 1, 2, 4-*Dinitroanilins*. Durch Auflösen von 10 g Oxanilid in 150 ccm rother, rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur, und Hinzufügen des gleichen Volums concentrirter Schwefelsäure erhielten Dieselben eine starke Abscheidung durchsichtiger Schuppen. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade lieferte die abgekühlte, in kaltes Wasser gegossene Reactionsmasse

---

[1]) Vgl. die JB. f. 1879, 725 und f. 1880, 880 citirten Abhandlungen. — [2]) Am. Chem. J. 9, 355. — [3]) JB. f. 1875, 670.

einen nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bei 100° 19,3 g wiegenden Niederschlag von *Hexanitrooxanilid*, $C_2O_2(NH_{[1]}C_6H_2NO_{2[2]}NO_{2[4]}NO_{2[6]})_2$. Das gleiche Product entstand, als unter sonst gleichen Verhältnissen die concentrirte Schwefelsäure durch warme, rauchende Säure ersetzt und das saure Reactionsgemisch in Schnee gegossen wurde. Ausbeute 20,7 g. Ein höher nitrirtes Product konnte auch nicht erhalten werden, als Sie die rauchende Schwefelsäure vor dem Eintragen in die salpetersaure Lösung auf 100° erhitzten; die Ausbeute ist bei diesem Verfahren relativ niedriger. *Hexanitrooxanilid* schmilzt bei 300°, besitzt Perlglanz, löst sich in siedendem Alkohol und Benzol wenig, etwas mehr in heifsem Eisessig. Von concentrirter Schwefelsäure wird es bei 100° nicht aufgenommen; erhitzt man dieselbe aber auf 200°, so bildet sich, indem die Substanz in Lösung geht, nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol bei 188° schmelzendes *Trinitranilin*, $C_6H_2(NH_{2[1]}, NO_{2[2]}, NO_{2[4]}, NO_{2[6]})$. Hexanitrooxanilid unterscheidet sich von den anderen Oxaniliden durch sein Verhalten gegen Alkalien. Es löst sich schnell in heifsen, alkalischen Flüssigkeiten; die entstehende, tiefrothe Lösung enthält zwei oder mehrere Körper. Bei der Einwirkung von heifsem, ammoniakhaltigem Wasser oder heifsem Kaliumcarbonat entstehen Pikrinsäure und *Trinitrophenyloxamid*, $CONH_2-CONHC_6H_2(NO_2)_3$; durch theilweise Verseifung des letzteren auch *Trinitroanilin*, Oxalsäure und Ammoniak nach den Gleichungen $C_2O_2[NHC_6H_2(NO_2)_3]_2 + H_2O = CONH_2-CONHC_6H_2(NO_2)_3 + C_6H_2(NO_2)_3OH$; $CONH_2-CONHC_6H_2(NO_2)_3 + 2H_2O = C_6H_2(NO_2)_3NH_2 + NH_3 + C_2H_2O_4$. Das Trinitrophenyloxamid tritt nicht als solches, sondern in einer *Kaliumverbindung* auf, welche in der Formel nicht erscheint, da ihre Constitution nicht ermittelt wurde. Dieses Kaliumsalz bezw. das *Ammoniumsalz* wird erhalten, wenn das Hexanitrooxanilid in die genannten heifsen Flüssigkeiten eingetragen, die rothe Lösung von dem nach dem Kochen unlöslich zurückbleibenden Trinitroanilin abfiltrirt und das Filtrat abgekühlt wird. Die *Ammoniumverbindung* bildet goldschimmernde, kleine, das *Kaliumsalz*, $C_8H_4N_5O_8K$, diesen ähnliche, rothe Krystalle, doch sind die so erhaltenen Salze nicht ganz rein und

einheitlich. Beim Zersetzen derselben mit Salzsäure oder einem grofsen Ueberschusse von Essigsäure unter Kochen liefern sie das *Trinitrophenyloxamid*, aus welchem in heifser, alkoholischer Lösung wieder das Kaliumsalz gewonnen wird. Dasselbe zerfällt beim Kochen mit heifsem Wasser im Sinne obiger zweiten Gleichung. Trinitrophenyloxamid schmilzt unter Zersetzung bei 255 bis 260°, löst sich wenig in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Eisessig, aus welchem es sich beim Abkühlen in weifsen Fäden absetzt. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entwickelt es Kohlenoxyd und Kohlensäure; in der sauren Lösung findet sich Trinitroanilin. Die Salze des Trinitrophenyloxamids mit Zink, Calcium, Baryum, Silber wurden nicht untersucht. Das schon erwähnte *Ammoniumsalz* bildet glänzende, gelblichrothe Krystalle; dieses, sowie das *Kaliumsalz*, explodiren heftig beim Erhitzen. Bei gewöhnlicher Temperatur werden diese Salze in wässeriger Lösung durch Salz- oder Essigsäure nicht oder nur wenig zerlegt. *Di*- und *Tetranitrooxanilid* geben keine dem Trinitrophenyloxamid analoge Verbindungen, auch konnten aus keinem der Nitrooxanilide entsprechende Oxanilsäuren gewonnen werden.

W. G. Mixter und C. P. Willcox[1]) beschrieben *Nitroderivate* des *Dibromoxanilids.* Kocht man *p-Dibromoxanilid* (5 g) eine halbe Stunde lang gelinde mit concentrirter Salpetersäure (150 ccm vom spec. Gewicht 1,4), so löst sich dasselbe nur theilweise auf; wird die abgekühlte Masse in kaltes Wasser gegossen, die Ausscheidung mit solchem, dann einmal mit Alkohol gewaschen, so erhält man gelbes, zwischen 285 bis 288° schmelzendes *Dinitrodibromoxanilid*, $C_2O_2[NH_{[1]}C_6H_3NO_{2[2]}Br_{[4]}]_2$. Dasselbe ist unlöslich in kochendem Alkohol und Benzol, löslich in heifsem Anilin. Beim Verseifen mit Kaliumhydroxyd oder warmer Schwefelsäure entsteht das nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bei 100° schmelzende *p-Monobrom-o-nitroanilin* (111,4°). In einem Falle gelang es Ihnen nicht, das ganze Bromoxanilid zu nitriren, doch wurde aus dem Gemenge o-Nitro-p-bromanilin erhalten. Es ist schwer, in das Dibromoxanilid mehr als zwei

---

[1]) Am. Chem. J. 9, 361.

Nitrogruppen einzuführen; es gelang dies schliefslich durch Lösen des Körpers in warmer, rother, rauchender Salpetersäure — 20 ccm auf je 1 g — und Kochen der freies Brom entwickelnden concentrirten Flüssigkeit. Die abgeschiedenen Krystalle wurden anfangs mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht, dann mit Wasser gewaschen. Das entstandene *Dibromtetranitrooxanilid*, $C_2O_2[NHC_6H_2(NO_2)_2Br]_2$, bildet weifse, zwischen 285 bis 287° schmelzende Nadeln, ist fast unlöslich in kochendem Alkohol, wenig löslich in kochendem Eisessig, aus dem es beim Abkühlen in weifsen Fäden krystallisirt. Durch Verseifen der Verbindung mit Schwefelsäure, worin sie sich beim Erwärmen löst, oder durch Kaliumhydroxyd war Dinitrobromanilin nicht zu erhalten. Eine Lösung des Tetranitroderivates in heifsem, alkoholischem Ammoniak scheidet beim Abkühlen eine nach dem Trocknen bei 285° schmelzende gelbe Masse ab; in heifsem, wässerigem, Potasche enthaltendem Alkohol löst sich Tetranitrodibromoxanilid ebenfalls auf, ohne dafs beim Abkühlen eine Ausscheidung entstände. Das ursprüngliche Filtrat von den Krystallen des Tetranitrodibromoxanilids gab beim Verdünnen mit Wasser eine weifse Fällung, deren Zusammensetzung nach dem Waschen und Trocknen bei 100° annähernd zur Formel $C_{12}H_6N_5BrO_8$ stimmte. Die Verbindung löst sich in verdünntem Ammoniak und auf Zusatz von Chlorbaryum fällt ein Baryumsalz.

F. Kehrmann [1]) beschrieb die Darstellung des schon früher [2]) in Seiner Mittheilung über Doppeloxalate des Kobaltoxyds kurz erwähnten *Kaliummanganidoxalats*, $K_6Mn_2(C_2O_4)_6 6H_2O$, das sich immer bei der Reduction von *Kaliumpermangant* mit *Oxalsäure* in der Kälte als Zwischenproduct bildet. Am besten fügt man behufs Darstellung des Salzes zu mit Schnee oder fein zertheiltem Eis angeschlämmtem *Mangansuperhydroxyd* allmählich unter Umrühren die berechneten Mengen gut gepulverten Monokaliumoxalats und Oxalsäure, versetzt die entstandene tief purpurrothe, möglichst rasch filtrirte Lösung bis zur beginnenden Krystallisation mit gut gekühltem Alkohol und läfst sie eine bis

[1]) Ber. 1887, 1594. — [2]) Vgl. die JB. f. 1886, 412 citirte Abhandlung.

zwei Stunden — nicht länger, weil sonst durch Ausscheidung von pulverförmigem Oxydulsalz die Krystallbildung erschwert wird — in einer Eis-Kochsalzmischung stehen. Es fallen reichliche Mengen fast schwarzer, an den Kanten mit rother Farbe durchscheinender, monokliner Prismen, die mit dem entsprechenden Eisensalze isomorph sind. Eine gesättigte, wässerige Lösung beider Componenten giebt auf Alkoholzusatz, wie O. Lehmann bestätigt, in beliebigem Verhältniſs Mischkrystalle. Das bei gewöhnlicher Temperatur und Luftabschluſs ziemlich beständige Kaliummanganidoxalat wird durch directes Sonnenlicht und strahlende Wärme rasch hell rosenroth, indem es nach der Gleichung $Mn_2(C_2O_4)_3 = 2\,MnC_2O_4 + 2\,CO_2$ Zersetzung erleidet; es löst sich in mäſsig warmem Wasser anfangs unverändert, zersetzt sich aber sehr bald unter stürmischer Kohlensäureentwickelung. Chlorbaryum fällt aus einer kalt bereiteten Lösung des Salzes ein schwer lösliches, dunkelrothes, schuppig-krystallinisches *Baryumsalz*.

E. A. Werner[1]) publicirte eine Abhandlung über *chromorganische* Säuren. Er glaubt, daſs die bei der Einwirkung von *Oxalsäure* auf *Kaliumdichromat* entstehenden, je nach Umständen blauen bezw. rothen Verbindungen[2]) nicht, wie ziemlich allgemein angenommen wird, „Doppelsalze“ sind, sondern als Derivate wahrer chromorganischer Säuren aufgefaſst werden müssen, wie Malaguti[3]) dies schon gethan hat; es sind Salze complexer *Chromoxalsäuren*, in denen zuweilen die Oxalsäure mehr oder weniger durch andere organische Säuren ersetzt werden kann. Seine Untersuchung ergab, daſs die Formel des von Gregory[4]) bereiteten blauen, *chromoxalsauren Kaliums* zu verdoppeln, somit $K_6Cr_2(C_2O_4)_6 . 6\,H_2O$ zu schreiben ist. Bezüglich des zur Analyse dieses und ähnlicher Salze angewandten Verfahrens sei auf die Abhandlung selbst verwiesen. Die Bildung des Salzes erfolgt nach der Gleichung $K_2Cr_2O_7 + 4\,KHC_2O_4 + 5\,C_2H_2O_4 = K_6Cr_2$

---

[1]) Chem. Soc. J. 51, 383. — [2]) Vgl. JB. f. 1849, 120; f. 1854, 390; f. 1877, 45; f. 1885, 323; Pogg. Ann. 28, 384; Berz. JB. 24, 244; Ann. Pharm. 29, 9; Ann. Chem. Pharm. 44, 273; 48, 244; ferner Gmelin, Handbuch der org. Chem. IV. Aufl., 1, 840 ff. oder neues Handw. d. Chem. 4, 974. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 48, 244. — [4]) Pogg. Ann. 28, 384.

$(C_2O_4)_6 + 6 CO_2 + 7 H_2O$. Wird bei der Darstellung 1 Mol. des Kaliumoxalats durch 1 Mol. sauren, oxalsauren Ammoniaks oder das Kalium- durch saures Natriumoxalat ersetzt, so erhält man ein in tiefblauen, rhombischen Prismen krystallisirendes *Ammoniumderivat* der Formel $K_5NH_4Cr_2(C_2O_4)_6 . 6 H_2O$, welches von der Gregory'schen Verbindung dem Ansehen nach nicht unterschieden werden kann und dieser auch in seinen Eigenschaften ähnelt, bezw. ein äufserst lösliches und schlecht krystallisirendes *Kaliumnatriumsalz*, $K_2Na_4Cr_2(C_2O_4)_6 . 8 H_2O$. In den Lösungen dieser Salze entsteht weder durch Chlorcalcium noch durch Ammoniak eine Fällung; beim Versetzen derselben mit Schwermetall-, wie Blei-, Silber- und Baryumsalzlösungen ersetzen die betreffenden Metalle das Alkalimetall. Demnach scheint die Gruppe $Cr_2(C_2O_4)_6$ sich wie ein Säureradical zu verhalten, unter welcher Annahme Er den Salzen die Constitution $[M'O(C_2O_2)O]_3Cr$ $-Cr[O(C_2O_2)OM']_3$ zuschreibt. Derselbe verweist auch auf die von Anderen [1]) über diese eigenthümlichen Salze ausgesprochenen Ansichten und darauf, dafs die Alkalimetalle in den, andere Metalle enthaltenden Salzen eine andere Rolle spielen als das Chrom. Auch die Formel des von Hartley [2]) dargestellten *Kaliumcalcium-Chromoxalats* ist nach Werner zu verdoppeln in $K_2Ca_2Cr_2(C_2O_4)_6 . 8 H_2O$. Er erhielt dasselbe in kleinen, deutlich erkennbaren, völlig reinen Krystallen durch Einfiltriren einer heifsen, concentrirten Lösung in ein mit einer Kältemischung gekühltes Gefäfs. Das Salz ist ohne Krystallwasserverlust schwer zu trocknen und verliert das Wasser sehr leicht über Schwefelsäure. Obige Formel bezieht sich auf ein abgeprefstes und kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknetes Präparat. Ein anderes Salz mit nur 6 Mol. Krystallwasser wurde einmal erhalten, als statt der von Hartley empfohlenen, warmen verdünnten, kalte, mäfsig verdünnte Lösungen von Chlorcalcium und des blauen Kaliumsalzes gemischt und wenige Tage in einer grofsen Flasche stehen gelassen wurden; es bildet Gruppen prismatischer Nadeln, welche

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 48, 244 f.; Compt. rend. 21, 1116. — [2]) Vgl. die JB. f. 1873, 146 citirte Abhandlung.

letztere, getrocknet, tief blaue Farbe, nicht aber den prächtigen, grünlichen Schimmer des viel kleiner krystallisirten Hartley'schen Salzes zeigen, von welchem die Mutterlauge etwas absetzt. Die Krystalle des Hexahydrats erscheinen im reflectirten Lichte schwarz, im durchfallenden blau, werden durch Wasser nicht sichtlich zersetzt, während die winzigen, krystallinischen Nadeln des Octohydrats unter Abscheidung von oxalsaurem Kalk durch heifses Wasser theilweise zerlegt werden. Diese, mehr als die Hälfte ihres Gewichtes an, mit dem Oxalsäureradical verbundenem Calcium enthaltenden Salze lösen sich in Wasser; auf Zusatz eines löslichen Oxalats wird das Calcium jedoch sofort gefällt. Ein nur Calcium enthaltendes Salz konnte nicht erhalten werden. Beim Fällen der Lösung des blauen Salzes mit überschüssigem Chlorbaryum erhält man ein charakteristisches *Baryumsalz*, $Ba_3Cr_2(C_2O_4)_6 . 8H_2O$, dessen schöne, lange, seidenartige, blafsgrünliche Nadeln schwachen Dichroïsmus zeigen und sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser lösen; eine mäfsig concentrirte Lösung gelatinirt beim Abkühlen. Zwei 3 At. Baryum enthaltende Salze mit 12 bezw. 18 Mol. Wasser sind früher von Rees-Reece[1], ein solches mit circa 7 Mol. Wasser von Clarke und Kebler[2]) beschrieben worden. Die Zusammensetzung des letzteren Salzes scheint Ihm wegen der Neigung der Salze, mit einer geraden Zahl von Krystallwassermolekülen zu krystallisiren, zweifelhaft. Beim Behandeln obigen Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure wird Baryum gefällt, man erhält eine tief grünlichrothe, stark dichroïtische Flüssigkeit, in der durch überschüssiges Ammoniak oder Chlorcalcium kein Niederschlag entsteht; mit nicht überschüssigem Kaliumcarbonat behandelt und eingedampft, liefert dieselbe das ursprüngliche blaue Salz. Die in der Flüssigkeit vermuthlich vorhandene Säure $H_6Cr_2(C_2O_4)_6$ konnte wegen der beim Verdampfen — selbst im Vacuum — unter Abscheidung von Oxalsäure eintretenden Zersetzung nicht isolirt werden. Eine ähnliche Lösung wird erhalten, wenn wässerige *Chromsäure* auf *Oxalsäure* in dem durch die Gleichung $H_2Cr_2O_7 + 9C_2H_2O_4$

---

[1] Compt. rend. 21, 1116; vgl. auch JB. f. 1881, 682. — [2]) JB. f. 1881, 682.

$= H_6Cr_2(C_2O_4)_6 + 7H_2O + 6CO_2$ ausgedrückten Verhältnifs einwirkt. Starker Alkohol fällt aus der Lösung nichts. Das fein gepulverte, in absolutem Alkohol suspendirte Baryumsalz wird von der berechneten Menge Schwefelsäure — selbst in der Siedehitze — erst nach mehreren Stunden zersetzt; die nach mehrtägigem Stehen vom Baryumsulfat abfiltrirte, tief grünlichrothe, alkoholische Lösung hinterliefs, zur Trockne gebracht, einen grünen, amorphen, sehr zerfliefslichen Rückstand einer ätherartigen Verbindung von eigenthümlich ätherischem Geruch; beim Verbrennen hinterbleiben 17,48 Proc. des Gewichts an Chromoxyd, und beim Behandeln mit Wasser tritt unter Abscheidung einer schweren, öligen Flüssigkeit (Aethyloxalat?) Zersetzung ein. Die Beschreibung anderer blauer Salze, welche organische Basen, wie Anilin, Harnstoff etc., enthalten, ist in Aussicht gestellt.

R. Fittig und C. Daimler[1]) versuchten durch mehrtägiges Erwärmen eines Gemisches von 1 Mol. *Oxaläther*, 2 Mol. *Chloressigsäureäther* und *Zink* im Wasserbade das Sauerstoffatom der einen Carbonylgruppe des Oxaläthers durch Säurereste zu ersetzen. Als Sie die entstandene, harte, dunkelbraune Masse mit Wasser, die zurückgebliebene amorphe *Zinkverbindung* mit verdünnter Schwefelsäure behandelten und mit Aether auszogen, erhielten Sie neben beträchtlichen Mengen eines dickflüssigen, mit W. Wislicenus' Oxalessigäther[2]) identischen Oeles eine neue, der Formel $C_{10}H_{14}O_6$ entsprechende Verbindung $(COOC_2H_5)CH_2-CO-CO-CH_2(COOC_2H_5)$ oder $(COOC_2H_5)CH_2-CO-CH_2-CO(COOC_2H_5)$, die Sie *Ketipinsäure-Aethyläther* — zusammengezogen aus Ketoadipinsäure-Aethyläther — nennen. Dieselbe schmilzt constant zwischen 76 und 77°, ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether, Chloroform, warmem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, wird von letzteren drei Lösungsmitteln in der Kälte schwieriger aufgenommen und von siedendem Wasser vollständig zersetzt. Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lösung intensive Rothfärbung hervor. *Phenylhydrazin*

---

[1]) Ber. 1887, 202. — [2]) JB. f. 1886, 1353; dieser JB. S. 1545.

erzeugt eine in Aether unlösliche, aus Chloroform in gelben Nadeln krystallisirende *Phenylhydrazinverbindung* $C_4H_4(N_2C_6H_5)_2(COOC_2H_5)_2$. Analog dem Succinylobernsteinsäureäther giebt der Ketipinsäureäther mit Baryt- und Kalkwasser weifse, unlösliche, mit Alkalien entsprechende, sehr unbeständige *Metallverbindungen*: $C_{10}H_{12}O_6Ba(Ca) \cdot H_2O$. Brom fällt je nach den Versuchsbedingungen ein *Tetrabromderivat*, $C_4O_2Br_4(COOC_2H_5)_2$ — gelbe Prismen —, oder in Folge theilweiser Verseifung ein krystallinisches, farbloses *Dibromid*, $C_4O_2H_2Br_2(COOH, COOC_2H_5)$. Die durch concentrirte Salz-, Bromwasserstoff- oder Schwefelsäure aus dem Aether erhaltene *Ketipinsäure* ist ein in den gebräuchlichen Mitteln unlösliches, sehr unbeständiges Pulver, aus welchem reine Salze nicht dargestellt werden konnten. Bei höherer Temperatur zerfällt dieselbe unter Kohlensäureentwickelung ziemlich glatt in eine gelbe, bei 78 bis 79°, nach späteren Angaben[1]) bei 87 bis 89° siedende, intensiv chinonartig riechende Flüssigkeit. Dieser in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs mit gelblicher Farbe lösliche Körper ist, nach durch Fittig[1]) mitgetheilten Versuchen von Keller, das lange gesuchte *Diacetyl* oder *Dimethyldiketon*, $CH_3-CO-CO-CH_3$. Schweflige Säure entfärbt dessen wässerige Lösung ohne Schwefelsäurebildung sofort. Das Diacetyl giebt nach mehrstündigem Stehen mit 2 Mol. *Phenylhydrazin* in ätherischer Lösung eine prächtige, in gelblichen Nadeln krystallisirende, bei 236° unter Zersetzung schmelzende *Hydrazinverbindung*, die in Aether schwer, in Alkohol fast unlöslich ist und aus Benzol farblos erhalten wird; mit *salzsaurem Hydroxylamin* und der erforderlichen Menge Natriumcarbonat in wässeriger Lösung bald ein rein weifses, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches und sehr beständiges *Dioxim*, $CH_3C(NOH)-C(NOH)CH_3$, das ohne Zersetzung bei 234° schmilzt, dabei theilweise sublimirt und zum Nachweis selbst sehr kleiner Mengen des Diketons dienen kann. — Spätere Versuche Daimler's[2]) haben ergeben, dafs die aus Ketipinsäureäther gewonnene *Säure* die Constitution $(COOH)CH_2-CO-CO$

---

[1]) Ber. 1887, 3184. — [2]) Ber. 1887, 3183.

$-CH_2(COOH)$ besitzt, was aus der glatt im Sinne der Gleichung $(COOC_2H_5)CBr_2-CO-CO-CBr_2(COOC_2H_5) + 4 NH_3 = CONH_2-CONH_2 + 2 CHBr_2-CONH_2 + 2 C_2H_5OH$ verlaufenden Spaltung ihres *Tetrabromäthyläthers* in Alkohol, Oxamid und *Dibromacetamid* mittelst Ammoniak hervorgeht. — Daimler fand die Vermuthung, der von Hantzsch und Zeckendorf[1]) aus Dioxychinondicarbonsäureäther erhaltene, mit alkoholischem Ammoniak eine der obigen völlig analoge Spaltung erleidende *Tetrachlordiketoadipinsäureäther* sei das *Tetrachlorderivat* des *Ketipinsäureäthers*, $(COOC_2H_5)CCl_2-CO-CO-CCl_2(COOC_2H_5)$, dadurch bestätigt, dafs es Ihm gelang, durch Chloriren dieses Aethers in erwärmter Chloroformlösung eine mit jenem identische Verbindung darzustellen.

Die Arbeit von S. Barataeff[2]) (S. Baratajew) über die Einwirkung eines Gemisches von *Jodallyl*, *Jodäthyl* und Zink auf *Oxalsäure-Aethyläther* ist jetzt auch an einem anderen Orte[3]) erschienen. Nachzutragen ist, dafs sich Derselbe zum Nachweis der *Diäthyl-*[4]) und *Diallyloxalsäure*[5]) in allen Fällen des folgenden Verfahrens bediente. Er führte die durch Verseifen der einzelnen Fractionen mit alkoholischem Kali, Ansäuern und Ausziehen mit Aether erhaltenen Säuergemenge in die Calcium-, Baryum- oder Zinksalze über und unterwarf diese der fractionirten Krystallisation. Die *Salze* der *Diallyloxalsäure* lösten sich in Wasser schwieriger, als die entsprechenden *Salze* der *Diäthyloxalsäure*; die durch Zersetzen der gemischten Baryumsalze gewonnenen Säuren hatten die entsprechenden, verschiedenen Krystallformen und Schmelzpunkte. Er beobachtete ferner, dafs sich das sehr schwer lösliche *Zinksalz* der *Diallyloxalsäure* fast ganz, und vor dem beigemengten, weit leichter löslichen *Salz der Diäthyloxalsäure* abscheidet, dafs dagegen die Trennung mittelst der in ihrer Löslichkeit weniger verschiedenen *Baryum-* und *Calciumsalze* minder vollkommen gelingt. Bezüglich der näheren, sehr

---

[1]) Dieser JB.: arom. Säuren. — [2]) JB. f. 1886, 1314. — [3]) J. pr. Chem. [2] 35, 7. — [4]) JB. f. 1867, 452. — [5]) JB. f. 1876, 571; f. 1885, 1432; f. 1886, 1393.

ausführlichen Angaben über diese Trennung sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

A. Michael[1]) fand, dafs wenn man 1 Mol. *Oxalsäure-Aethyläther* zu einer sich unter Erwärmung und Braunfärbung bildenden Lösung von getrocknetem *Resorcin* (1 Mol.) in absolut alkoholischem *Natriumäthylat* (2 Mol.) bringt und das Gemisch einige Stunden, besser vier oder fünf Tage, sich selbst überläfst, nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern eine gelbe, krystallinische Ausscheidung entsteht. Der durch zweimalige Krystallisation aus Alkohol gereinigte Körper, $C_{14}H_{10}O_6$, bildet schwach gelbe, zwischen 253 und 256° unter Zersetzung schmelzende Prismen, mit schräg abgestumpften Endflächen. Sie sind in heifsem Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol ziemlich und in heifsem leicht löslich. Aus der Lösung in Alkalien wird die Verbindung durch Säuren unverändert gefällt. Bei mehrstündigem Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat im Wasserbade bilden sich weifse, bei 125 bis 127° schmelzende, in heifsem Alkohol leicht, in kaltem mäfsig lösliche Prismen eines *Acetylderivates*, welches drei oder vier Acetylgruppen enthält. Der in seiner Natur den Phtaleïnen sehr nahe stehende Körper $C_{14}H_{10}O_6$ besitzt vermuthlich die Constitution $(-C_6H_3OH-O-C_6H_3OH-)=COH-COOH$ oder $C_6H_3(OH)_2-\underline{COH-CO-O}C_6H_3(OH)$. Er wird in guter Ausbeute auch erhalten durch Eintragen von festem, bei 200° im Wasserstoffstrome getrocknetem *Natriumäthylat* in eine Lösung von *Resorcin* in *Oxaläther*. Es erfolgt dann unter Abspaltung von Alkohol eine heftige Einwirkung. Nimmt man nach kurzer Zeit mit Wasser auf und erhitzt die filtrirte Lösung mit Salzsäure, so erhält man die Substanz sogleich rein. Dieselbe ist verschieden von dem nach Claus und Andreae[2]) durch Erhitzen von Oxalsäure mit Resorcin entstehenden *Resorcinoxaleïn*. — Auch andere *Phenole* reagiren unter ähnlichen Bedingungen mit Oxaläther.

Einige Metallsalze der *Propionsäure* aus Colophoniumtheer[3])

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 35, 510. — [2]) JB. f. 1877, 561; f. 1881, 548. — [3]) JB. f. 1886, 1314.

beschrieb A. Renard[1]. Das normale *Aluminiumsalz* kann nicht dargestellt werden, weil es in Lösung durch Wärme, langsam gegen 50°, augenblicklich bei 100° unter Bildung eines basischen Salzes, $(C_3H_5O_2)_4OAl_2$, zersetzt wird; die gleiche Verbindung bildet sich, wenn die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Das *Ammonium-* und *Cadmiumsalz* sind syrupartige, nicht krystallisirbare, in Wasser und Alkohol lösliche Körper. Das *Baryumsalz* wird aus ein und derselben Lösung gewöhnlich in zwei Formen erhalten: in grofsen, durchsichtigen Prismen, $(C_3H_5O_2)_2Ba.H_2O$, die bei 110° wasserfrei werden und in glänzenden, durchsichtigen Nadeln mit 6 Mol. Krystallwasser, wovon 3 Mol. in trockener Luft, der Rest bei 110° entweicht. Das Salz ist unlöslich in Alkohol. In Wasser von 12° lösen sich 54,1, in kochendem Wasser 87,6 Proc. des trockenen Salzes. Das Salz $(C_3H_5O_2)Ca.H_2O$ bildet sich beim Abkühlen einer siedenden Lösung in glänzenden, flachen, bei 100° wasserfreien Nadeln; dasselbe schmilzt oberhalb 300° und zersetzt sich dann, ist unlöslich in Alkohol und wird zu 41,7 resp. 45,6 Proc. von Wasser — wie oben — aufgenommen. Die violette Lösung der mittelst kalt bereitetem Chromoxydhydrat dargestellten *Chromverbindung* setzt eine amorphe, dunkelviolette, harte und spröde Masse von wasserfreiem, *basischem Propionat*, $(C_3H_5O_2)_4OCr_2$, ab, beim Eindampfen der Lösung fällt ein ebenso zusammengesetzter violetter, gallertartiger Niederschlag. Die tief weinrothe Lösung des in Alkohol sehr leicht löslichen *Kobaltsalzes* wird in der Wärme blau; beim Verdunsten erhält man krystallinische Krusten eines bei 100° wasserfreien, gegen 250° zu einer indigblauen Flüssigkeit schmelzenden Salzes: $(C_3H_5O_2)_2Co.3H_2O$. Löslichkeit in Wasser von 11° = 33,5 Proc. Das *Kupfersalz* $(C_3H_5O_2)_2Cu.H_2O$, bei 100° wasserfrei, bildet kleine, smaragdgrüne, bei 110° unbeständige Prismen; bei längerem Erwärmen seiner Lösung auf dem Wasserbade fällt ein blafsblaues, *basisches Salz*: $(C_3H_5O_2)_2Cu.CuO.H_2O$. *Ferropropionat*, schwach grünliche Krystalle, entsteht beim Auflösen von Eisen in siedender Propionsäure; es absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff und

[1] Compt. rend. 104, 913.

geht in das *Oxydsalz*, $(C_3H_5O_2)_6Fe_2$, eine braune, brüchige Masse, über; in der Hitze zersetzt sich dieses letztere unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat. Das *Lithiumsalz*, $C_3H_5O_2Li.H_2O$, krystallisirt, ist zerfliefslich, wird in trockener Luft wasserfrei und ist in Wasser löslich (trockenes Salz) zu 66,4 und 88,8 Proc. bei 14 resp. 100°; in Alkohol (95 Proc.) zu 5,1 bei 14°, und 6,3 Proc. in der Siedehitze. *Magnesiumpropionat*, $(C_3H_5O_2)_2Mg.H_2O$, ist ein weifses, bei 100° wasserfreies, sehr leicht in Wasser und Alkohol lösliches Pulver, *Manganpropionat* eine schliefslich krystallinisch werdende, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Masse. Das *Quecksilberoxydulsalz*, $(C_3H_5O_2)_2Hg_2$, durch doppelte Umsetzung darstellbar, bildet ein weifses, krystallinisches Pulver. Löslichkeit in kaltem Wasser 1,4 Proc., durch siedendes Wasser wird es unter Abscheidung von Quecksilber in das Oxydsalz umgewandelt, welche Zersetzung durch etwas Propionsäure verhindert wird; auch kalter Alkohol wirkt zersetzend, ebenso Erwärmen auf den bei 225° liegenden Schmelzpunkt. Das *Oxydsalz*, $(C_3H_5O_2)_2Hg$, bei 110° schmelzende Nadeln, zersetzt sich gegen 180° unter Abgabe von Propionsäure in festes Oxydulsalz. Löslichkeit in Wasser 19,2 Proc. bei 15°; siedendes Wasser oder Alkohol bewirkt die Bildung von Quecksilberoxyd. *Nickelpropionat*, $(C_3H_5O_2)_2Ni.2H_2O$, bildet an trockener Luft eine grüne, staubige, bei 100° wasserfreie Masse. Das *Bleisalz*, $(C_3H_5O_2)_2Pb$, eine weiche, krystallinische Substanz, löst sich in Wasser und Alkohol, schmilzt unter 100°; beim Kochen seiner Lösung mit Bleiglätte scheiden sich aus der filtrirten, kalten Flüssigkeit beim Wiedererwärmen kleine Nadeln eines *basischen Propionats*, $(C_3H_5O_2)_2Pb.PbO$, ab; 100 Thle. Wasser von 20° lösen davon 8,8 Thle., bei 85° 6,3 Thle. Das *Kaliumsalz*, $C_3H_5O_2K.H_2O$, weiche, zerfliefsliche, krystallinische Blättchen bildend, wird bei 120° wasserfrei, schmilzt über 300°, löst sich trocken zu 178 Proc. in Wasser von 16°, zu 309 Proc. in siedendem Wasser, in Alkohol (95proc.) zu 22,2 Proc. bei 13° resp. 26,4 Proc. bei Siedehitze. Die zerfliefslichen Blättchen des *sauren Kaliumsalzes* sind noch bei 100° beständig. Das *Natriumpropionat*, analog zusammengesetzt wie das Kalisalz und diesem ähnlich, ist schon bei 100° wasserfrei, löst sich

trocken zu 99,1 Proc. in Wasser von 15° resp. 187 Proc. in der Siedehitze; für Alkohol wurde die Löslichkeit bei 13° zu 4,4, in der Kochhitze zu 8,4 Proc. ermittelt. Ein saures Salz existirt nicht. *Propionsaures Strontium*, $(C_3H_5O_2)_2Sr.6H_2O$, zeigt prismatische Nadeln, die an trockener Luft die Hälfte des Wassers verlieren und bei 100° unter Schmelzen wasserfrei werden. Es ist unlöslich in Alkohol, in Wasser zu 27 Proc. (trocken) bei 12° löslich. Das nadelförmige *Zinksalz*, $(C_3H_5O_2)_2Zn.H_2O$, wird in trockener Luft wasserfrei, löst sich in diesem Zustande zu 32 Proc. in Wasser von 15°, zu 2,8 Proc. in Alkohol von 15° und zu 17,2 Proc. in kochendem Alkohol.

N. Zelinsky[1]) hat an Stelle der nicht befriedigenden Methode von Friedel und Machuca[2]) eine bequemere Darstellungsweise des *α-Monobrompropionsäure-Aethyläthers* ausgearbeitet. Nach Seiner Vorschrift läſst man zu 300 g Propionsäure und 31 g amorphem Phosphor bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwickelung tropfenweise 400 g Brom, und zu dem, in demselben Kolben unter Rückfluſskühlung auf dem Wasserbade erwärmten Gemisch weitere 640 g Brom langsam zuflieſsen, zersetzt, wenn Bromdämpfe nicht mehr auftreten, die erkaltete Masse mit absolutem Alkohol, wäscht und fractionirt den mit Wasser abgeschiedenen Aether. Zwischen 40 und 50° geht die Bromirung sehr rasch vor sich. Aus 300 g Propionsäure wurden 640 g unzersetzt zwischen 156 bis 160° siedenden Esters erhalten; in einem Tage konnten derart mehr als 500 g Propionsäure verarbeitet werden. Die angewandten Mengenverhältnisse entsprechen den Gleichungen: I. $4CH_3-CH_2-COOH + P + Br_5 = 4CH_3-CH_2-COBr + PO(OH)_3 + HBr$; II. $4CH_3-CH_2-COBr + 4Br_2 = 4CH_3-CHBr-COBr + 4HBr$. Bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens entsteht ausschlieſslich α-Brompropionsäureäther.

R. Otto[3]) berichtete über Versuche, welche G. Fromme zur Darstellung der mit Sicherheit noch nicht bekannten *β-Dichlorpropionsäure* ausgeführt hat. Fromme suchte zunächst

---

1) Ber. 1887, 2026; vgl. auch diesen JB. S. 1561, 1569. — 2) JB. f. 1861, 379. — 3) Ann. Chem. 239, 257.

aufzuklären, welche Dichlorpropionsäure bei Anlagerung von Chlorwasserstoff an die *β-Monochloracrylsäure* entsteht. Letztere bereitete Er im Wesentlichen nach der Chloralidmethode von Wallach und Hunaeus[1]) und das *Chloralid* aus Chloralhydrat mit der Abweichung, dafs dieses mit dem Schwefelsäuregemisch am Rückflufskühler langsam derart auf 95° erhitzt wurde, dafs sich die Temperatur bis zum Auftreten von Krystallen an dem kälteren Theile des Kolbenhalses zwischen 85 und 95° hielt. Nur so wird ein durch Umkrystallisiren leicht zu reinigendes Chloralid, und zwar 60 g aus 100 g Chloralhydrat, gewonnen. Mehr als 500 g Chloralhydrat und etwa 2500 g des Schwefelsäuregemisches soll man nicht auf einmal verarbeiten; unter diesen Umständen ist die Reaction in 2 bis 2½ Stunden beendigt. Zur Ueberführung des Chloralids in *β-Monochloracrylsäure* läfst sich das mit heifsem Wasser gewaschene Rohproduct nach der von Fromme abgeänderten Vorschrift direct verwenden. Man fügt zu der, in einem mit langem Glasrohr versehenen Kolben befindlichen Mischung von 50 g Chloralid, 150 g Alkohol und 80 g granulirtem Zink 80 g rohe Salzsäure (1,24 sp. G.[2]), mäfsigt die Reaction durch Einstellen in Wasser, giebt nach 24 Stunden weitere 20 g Salzsäure und 15 g Zink hinzu und wiederholt diesen Zusatz nach abermals 24 Stunden. Nachdem alles Chloralid in Lösung gegangen, bewirkt man durch weitere 30 g Salzsäure von Neuem lebhafte Wasserstoffentwickelung, giefst nach einigen Stunden vom Zink ab und befreit die Flüssigkeit schliefslich bei 100° von Alkohol, Aldehyd und Säureäther. Der Destillationsrückstand wird nun mit Benzol erschöpft, welches vor Aether den Vorzug verdient, und das nach dem Verjagen des Lösungsmittels zurückbleibende, oft mit Krystallen durchsetzte Oel mit Wasserdampf so lange destillirt, bis das Uebergehende nicht mehr deutlich sauer reagirt. Nachdem die letzten öligen Reste von Säureäthern durch Filtration entfernt, schüttelt man das Destillat mit Kalkmilch, filtrirt, sättigt in der Hitze mit Kohlensäure, verdunstet zur Trockne und zersetzt

---

1) JB. f. 1877, 703; vgl. die JB. f. 1878, 688 citirte Abhandlung. — 2) 1,124?

das gelbliche Calciumsalz mit der eben genügenden Menge verdünnter Salzsäure. Die organischen Säuren werden mit Benzol aufgenommen, das bei langsamer Verdunstung in *mäfsiger* Wärme anfangs perlmutterglänzende Blättchen von *β-Monochloracrylsäure*, später nadelförmige Krystalle der mit Wasserdampf etwas flüchtigen *Dichloracrylsäure* absetzt. Trennt man vor beginnender Abscheidung der Nadeln die Mutterlauge von den Blättchen und wäscht diese mit wenig Benzol, so erhält man die Monochlorsäure leicht rein. Auch die in der Mutterlauge — deren Gehalt an Monochlorsäure sich unter dem Mikroskop an den auftretenden Blättchen leicht schätzen läfst — noch enthaltene Dichloracrylsäure geht durch mehrstündiges Behandeln des in Alkohol gelösten Rückstandes mit Zink und Salzsäure in Monochloracrylsäure über, die dem nach Verdunsten des Alkohols verbleibenden Rückstande mit Benzol entzogen werden kann. Ein Kilogramm Chloralid lieferte nach der beschriebenen Methode 12 bis 13 g Chloracrylsäure; dieselbe löst sich, doch nicht so leicht wie Dichloracrylsäure, in Chloroform, leichter dagegen als diese in Wasser und besonders in Benzol; aus heifs gesättigter, wässeriger Lösung scheidet sie sich bei mittlerer Temperatur unter vorausgehender milchiger Trübung in Oeltröpfchen und nur bei einer Temperatur von wenigen Graden über Null sofort in fester Form ab. Zur Ueberführung der *Monochloracrylsäure* in *β-Dichlorpropionsäure*, $C_3H_4Cl_2O_2$, ist folgendes Verfahren das geeignetste: Je 2 g der Säure werden mit 10 ccm 40 procentiger Salzsäure im geschlossenen Rohr 35 bis 40 Stunden lang auf 80 bis 85° erhitzt, der dunkelbraune Röhreninhalt mit Benzol erschöpft und dieses bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der über Schwefelsäure erstarrte Rückstand liefert, unter Zuhülfenahme von Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt, farblose, derbe, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 56°. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, sowie Wasser und scheidet sich aus heifs gesättigter, wässeriger Lösung beim Erkalten, unter vorausgehender milchiger Trübung, in Oeltropfen ab. Der *Aethyläther* der *Dichlorpropionsäure*, $C_5H_8Cl_2O_2$, kann mittelst Salzsäure aus dem Rohproduct der Einwirkung letzterer

Destillats unverändertes Chloralid abscheidet, ist es zweckmäfsig, das Rohproduct nochmals mit etwas Phosphorpentachlorid auf die angegebene Temperatur zu erhitzen.

C. F. Mabery[1]) beschrieb ebenfalls einige *substituirte Acryl- und Propionsäuren*[2]). Nach in Gemeinschaft mit Wallace, J. Meyer und P. L. Hobbs gemachten Beobachtungen verbindet sich *Chlor* mit *Chlorbromacrylsäure*[3]) in Chloroformlösung unter bedeutender Wärmeentwickelung; die beste Ausbeute und das reinste Product erhält man aus kalt gehaltener Lösung und im directen Sonnenlicht. Nach drei- bis vierstündiger Einwirkung kann das Chloroform verdampft werden; die hinterbleibende krystallinische, im Aussehen und allgemeinen Charakter den übrigen substituirten Säuren dieser Reihe gleichende *Monobromtrichlorpropionsäure* wird durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt. In einem Falle, als die Temperatur einige Grade unter 0 blieb, wurde die 90 Proc. der theoretischen Ausbeute an Bromtrichlorpropionsäure entsprechende Chlormenge absorbirt. Die Säure krystallisirt aus heifsem Schwefelkohlenstoff in rhombischen, zwischen 83 und 84° schmelzenden Prismen und ist etwas löslich in Wasser; mit kleinen Mengen desselben bildet sie ein in Aether, Alkohol und Chloroform leicht lösliches Oel. Sie zersetzt Carbonate leicht in der Kälte unter Bildung der betreffenden Salze, während ihr Aetzalkalien die Elemente der Bromwasserstoffsäure entziehen. Die relativ wenig beständigen Salze werden beim Erhitzen rasch, das *Silbersalz*, $C_3HCl_3BrO_2Ag$, schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. *Monobromtrichlorpropionsaures Baryum*, $(C_3Cl_3BrO_2H)_2Ba$, durch Neutralisiren einer Lösung der Säure mit Baryumcarbonat und Aetzbaryt sowie freiwilliges Verdunsten erhalten, ist bei gewöhnlicher Temperatur ganz beständig, sehr löslich in Wasser, aus dem es als mit der Zeit erhärtende, gummiartige Masse hinterbleibt. Auf 80° erhitzt, zersetzt sich das Salz schnell; lufttrocken ändert es sein Gewicht über Schwefelsäure nicht. Das analog bereitete und zusammengesetzte *Calciumsalz* bildete schiefe Prismen. Die aus einer bei

---

[1]) Am. Chem. J. 9, 1. — [2]) Vgl. auch JB. f. 1881, 687 f.; f. 1882, 821 f.; f. 1883, 1047; f. 1884, 1105 f. — [3]) JB. f. 1881, 692.

gewöhnlicher Temperatur eingedampften Lösung sich abscheidenden, rhombischen Tafeln des neutralen *Kaliumsalzes*, $C_3Cl_3BrO_2HK . 2H_2O$, sind leicht in Wasser löslich und verlieren das Krystallwasser über Schwefelsäure. Behandelt man Bromtrichlorpropionsäure mit einem geringen Ueberschufs von Barythydrat, hält die Lösung ein oder zwei Tage schwach alkalisch, säuert sie dann mit Salzsäure an und extrahirt mit Aether, so erhält man aus diesem die ölige, aber bald erstarrende *Trichloracrylsäure*, $C_3HCl_3O_2$; sie wird durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt, in welchem sie sich in der Kälte viel schwerer löst als in der Wärme. Die bei 76° schmelzende, sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, wenig in Wasser lösliche, mit diesem ein Oel bildende Säure erscheint aus Schwefelkohlenstoff in rhombischen, den Krystallen der Tribromacrylsäure sehr ähnlichen Prismen; die nach V. Meyer ausgeführten, auf kaltes Wasser bezüglichen *Löslichkeits*bestimmungen ergaben im Mittel 6,03 Proc. Das lufttrockene *Kaliumsalz*, $C_3Cl_3O_2K$, unregelmäfsige Tafeln, welche über Schwefelsäure nichts an Gewicht verlieren, kann ohne Zersetzung nicht auf 80° erhitzt werden; es ist wenig in kaltem, reichlich in heifsem Wasser löslich. Das *Silbersalz*, $C_3Cl_3O_2Ag$, bildet feine, verfilzte, sehr wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser lösliche Nadeln. Das *Baryumsalz*, $[(C_3Cl_3O_2)_2Ba]_2 . 7H_2O$, welches in heifsem Wasser viel löslicher ist wie in kaltem, erscheint aus der auf dem Wasserbade concentrirten Lösung in verzweigten, perlglänzenden Nadeln, welche bei 80° das Wasser verlieren; das in der Kälte anscheinend etwas löslichere, analog zusammengesetzte *Calciumsalz* aus concentrirter, erkalteter Lösung in zu Gruppen vereinigten Nadeln. — Mabery hat, im Anschlufs an frühere, mit A. B. Hill[1]) unternommene Versuche, in Gemeinschaft mit P. L. Hobbs untersucht, welche Verbindungen entstehen, wenn den *tetrasubstituirten Propionsäuren* die Elemente des Bromwasserstoffs entzogen werden. Hält man eine wässerige Lösung der nach Seiner früheren Vorschrift[2]) bereiteten *α-Dibromdichlorpropionsäure* nach Zusatz der sich für

[1]) JB. f. 1882, 822. — [2]) JB. f. 1881, 691.

die Gleichung $2 C_3 Br_2 Cl_2 O_2 H_2 + Ba(OH)_2 = 2 C_3 Br Cl_2 O_2 H + Ba Br_2 + 2 H_2O$ berechnenden Menge Barythydrats 24 Stunden lang schwach alkalisch, säuert an, läfst das abgeschiedene Oel sich absetzen, schüttelt die Lösung mit Aether aus und reinigt die erhaltenen Producte durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff oder Wasser, welche beide es in der Hitze leichter als in der Kälte aufnehmen: so erhält man die in Alkohol und Aether leicht, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff weniger lösliche *Monobromdichloracrylsäure*, $C_3BrCl_2O_2H$. Dieselbe schmilzt beim Erhitzen mit Wasser vor dem Auflösen und erstarrt wieder beim Abkühlen. Bei langsamem Verdunsten ihrer wässerigen Lösung bildet sie schiefe Prismen vom Schmelzpunkt 85°. Eine nach V. Meyer mit kaltem Wasser ausgeführte Löslichkeitsbestimmung ergab im Mittel 2,59 Proc. Das aus wässeriger Lösung in rhombischen Tafeln krystallisirende *bromdichloracrylsaure Baryum*, $(C_3BrCl_2O_2)_2Ba . 3 H_2O$, verliert bei 80° das Krystallwasser. Bei dieser Temperatur geben auch die in Wasser leicht löslichen, gezackten Blättchen des *Calciumsalzes* ihre 4 Mol. Wasser ab. Das bei 80° beständige *bromdichloracrylsaure Kalium*, $C_3BrCl_2O_2K$, bildet aus heifser Lösung Gruppen wasserfreier, durchsichtiger Nadeln, das ziemlich lichtbeständige *Silbersalz* einen aus feinen Nadeln bestehenden voluminösen Niederschlag, der in kaltem viel weniger als in heifsem Wasser löslich ist und aus letzterem ohne Zersetzung umkrystallisirt werden kann. Neuere Versuche desselben Forschers haben die früher von Ihm in Gemeinschaft mit H. B. Hill[1]) gemachte Beobachtung bestätigt, dafs *α-β-Dibromacrylsäure* unter geeigneten Bedingungen durch Anlagerung von *Chlor* leicht in *Dichlor-β-dibrompropionsäure* übergeht, besonders bei niederer Temperatur. In einem Falle wurde im directen Sonnenlicht bei — 5° innerhalb einer Stunde von 20 g Dibromacrylsäure fast die der Theorie entsprechende Chlormenge absorbirt. *Barythydrat* entzieht dem Additionsproducte, wenn die Lösung 24 Stunden schwach alkalisch gehalten wird, leicht die Elemente des Bromwasserstoffs. Die

---

[1]) JB. f. 1881, 691.

aus der angesäuerten Lösung mit Aether ausgeschüttelte, beim Stehen erstarrende *Dichlorbromacrylsäure*, $C_3BrCl_2O_2H$, fällt aus einer concentrirten Lösung in Schwefelkohlenstoff bei langsamer Abscheidung in schiefen, zwischen 78 bis 80° schmelzenden Prismen; diese verhalten sich gegen Alkohol, Aether und Chloroform, wie die *Dichlorbromacrylsäure* aus *Dichlor-α-dibrompropionsäure* und bilden mit Wasser ein bei 0° nicht erstarrendes Oel; in der Kälte lösen sich darin im Mittel 6,91 Proc. Die Salze der Säure gleichen im Wassergehalte den vorstehend beschriebenen Salzen der aus α-Dibromdichlorpropionsäure bereiteten Dichlorbromacrylsäure, während die physikalischen Eigenschaften der beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Bromdichloracrylsäuren nicht unwesentlich von einander abweichen. Mabery kommt zu dem Schlufs, Beilstein's Ansicht, der die verschiedenen Eigenschaften der α- und β-Dibromdichloracrylsäuren durch Annahme der Constitution $CX_2{=}CH{-}COOH$ für die Dibrom- und Dichloracrylsäuren erklärt, sei zwar theoretisch annehmbar, durch die experimentellen Erfahrungen aber nicht begründet. Sei auch die Verdrängung eines Bromatoms durch ein Chloratom während der Anlagerung des Chlors an αβ-Dibromacrylsäure unwahrscheinlich, so müsse man die Möglichkeit einer solchen immerhin zugeben; das ersetzte Bromatom könne Chlorbrom und dieses leichter als das Chlor selbst ein Additionsproduct bilden; auf diese Weise würde man zu einer substituirten Acrylsäure der Formel $CCl_2{=}CBr{-}COOH$ gelangen.

A. Gorboff und A. Kefsler[1]) veröffentlichten in Ergänzung früherer[2]) Mittheilungen die Ergebnisse einer ausführlichen Untersuchung über das Verhalten von *Jodoform* zu *Natriumisobutylat*, auf Grund welcher Sie zu dem Schlufs gelangten, dafs die von A. Butlerow[3]) zur Darstellung der *Acrylsäure* angewandte Methode — Einwirkung von Alkoholaten auf Jodoform — allgemein zur Synthese von *Homologen* dieser Säure dienen

---

[1]) A. Gorboff und A. Kefsler, Ueber die Einwirkung von Jodoform und Jod auf Natriumisobutylat; St. Petersburg; aus N. Petersb. Acad. Bull. 32, 218 (26. Mai 1887); s. auch Ber. 1887, 776 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1883, 1090; f. 1884, 1140. — [3]) JB. f. 1860, 389; f. 1861, 379.

könne. Sie erhielten, Ihrer Voraussetzung entsprechend, *β-Dimethylacryl-*[1]) und *Isobutyl-α-Oxyisobuttersäure*, ferner *Ameisen-* und *Isobuttersäure*, *Octolacton*, $C_8H_{14}O_2$, Methylenjodid, *Methylisobutyl-* und *Diisobutylmethylenäther*, $CH_2(OC_4H_9)_2$, sowie *Isobutyl-α-oxyisobutyraldehydalkoholat*, $(CH_3)_2C(OC_4H_9)CH(OH)OC_4H_9$. Die Zahl der entstehenden Producte scheint durch Veränderung der Versuchsbedingungen, wie gröfsere oder geringere Concentration des Alkoholats, nicht beeinflufst zu werden, doch ist die Ausbeute an diesem oder jenem Product Schwankungen unterworfen; so entsteht merklich mehr Dimethylacrylsäure bei allmählichem Zugiefsen des Alkoholats zum Jodoform, als bei Einführung kleiner Jodoformmengen in das Alkoholat. Namentlich schwankt die Ausbeute an Methylenjodid in weiten Grenzen; da dessen Gegenwart die Untersuchung der neutralen Substanzen sehr erschwerte, wählten Sie solche Bedingungen, unter welchen fast kein Methylenjodid erhalten wurde. Sie wandten auf je 100 g Jodoform 200 g Isobutylalkohol und 20 g metallischen Natriums an und trugen das Jodoform durch einen breithalsigen Trichter in die erwärmte Lösung des Natriumisobutylats, welche sich in einem mit langem Kühler verbundenen Kolben befand, in kleinen Mengen ein. Nach jedesmaligem Zusatz wurde der Trichter möglichst schnell durch einen Kork geschlossen. Unter stürmischer Einwirkung und reichlicher Ausscheidung von Jodnatrium destillirte ein Theil des Kolbeninhaltes über. Letzterer wurde, nachdem alles Jodoform eingetragen, noch mehrere Minuten lang auf freiem Feuer im Sieden erhalten, mit Wasser behandelt und nach Abtrennung der entstandenen Schichten die alkoholische Schicht (X) noch zweimal mit dem gleichen Volumen heifsen Wassers gewaschen. Die, alles Jodnatrium und die Salze der entstandenen organischen Säuren enthaltenden wässerigen Auszüge wurden, nachdem durch Eindampfen Isobutylalkohol und etwaige andere neutrale Körper entfernt, mit überschüssiger Weinsäure destillirt, das Destillat wurde von einer aufschwimmenden dünnen Oelschicht (A) befreit, mit Soda, zuletzt unter

---

[1]) JB. f. 1883, 1090; f. 1884, 1140; f. 1886, 1356.

Erwärmen, neutralisirt, und mufsten aus den erhaltenen trockenen Natriumsalzen mit Schwefelsäure (1 : 1 Wasser) die Säuren abgeschieden, vom Natriumsulfat getrennt und der fractionirten Destillation bis 180° unterworfen werden. Alles bis dahin Uebergegangene, vereinigt mit dem unter ca. 40 mm Druck bis zu 95° destillirenden Antheil des über 180° verbliebenen Rückstandes, wurde mit dem Winssinger'schen Dephlegmator in vier Fractionen zerlegt. Fraction 1, von 99 bis 105°, war ein Gemisch von wenig Ameisen- mit Isobuttersäure und Wasser, die Hauptfraction 3, 153 bis 158°, bestand aus Isobuttersäure (Siedepunkt 155°), Fraction 4, bis 180°, vermuthlich aus einem Gemisch dieser Säure mit *β-Dimethylacrylsäure*, $(CH_3)_2C=CHCOOH$. Der oberhalb 180° siedende Rückstand (s. u.) lieferte beim Abkühlen letztere Säure im festen Zustande; die Hauptmenge derselben fand sich in den niederen, bei 40 mm Druck zwischen 95 bis 115° erhaltenen Antheilen (s. u.), die schon bei gewöhnlicher Temperatur eine bedeutende Menge der festen Säure ausschieden. Diese bildet, aus heifsem Wasser umkrystallisirt, lange, glänzende Prismen, deren Flächen nach Glinka parallel der verticalen Axe gestreift sind; die Krystalle besitzen fast in allen Fällen an Stelle des Basopinokoids trichterförmige, fast bis zur Hälfte hineinreichende Vertiefungen. Einige Angaben von Haushofer[1]) konnten bestätigt werden, z. B. $b:p = (010):(110) = 123°40'$; $(110):(1\bar{1}0) = 68°$; $(110):(\bar{1}10) = 112°$. Die Flächen der Krystalle sind unvollkommen ausgebildet; von Haushofer nicht angegebene Winkel wurden an einem Krystall zu 142°20', an einem anderen zu 145° bestimmt. Ein Doma mit einem Winkel von 61° hat Glinka nicht bemerkt; ferner wurden statt der Orthodomflächen $(10\bar{1})$ Pyramidenflächen beobachtet. Die *β-Dimethylacrylsäure* schmilzt zwischen 69,5 bis 70°, sublimirt leicht und siedet bei 194 bis 195°; schon bei einer um etwa 10° höheren Temperatur zerfällt sie in Kohlensäure und Isobutylen. Das *Baryumsalz* krystallisirt beim Verdunsten über Schwefelsäure mit 2 Mol. Wasser in prismatischen, gröfstentheils verwachsenen, zuweilen von einem Punkte fächer-

[1]) JB. f. 1880, 810.

förmig ausgehenden, bei 100° wasserfreien Krystallen. Das *Calciumsalz*, $Ca(C_5H_7O_2)_2 . 4H_2O$, bildet bei langsamem Verdunsten seiner Lösung im Exsiccator lange, seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte, an der Luft sehr leicht verwitternde Nadeln; beim Verdunsten auf dem Wasserbade scheidet sich das Salz dagegen in einzelnen, ziemlich grofsen, prismatischen Krystallen aus, welche bei 100° keinen Gewichtsverlust erleiden und ihren Glanz behalten. Diese Beobachtungen sind nicht ganz in Uebereinstimmung mit denen von Ustinow[1]). In Schwefelkohlenstofflösung verbindet sich die Dimethylacrylsäure mit Brom sehr leicht zu einem *Additionsproduct*[2]). Dasselbe bildet nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn wohl ausgebildete, grofse, wahrscheinlich dem monoklinoëdrischen System angehörende Tafeln, die in Aether sehr leicht, etwas schwieriger in Ligroïn löslich sind sowie zwischen 107 und 108° schmelzen; der Erstarrungspunkt liegt anfangs bei 97°, sinkt aber nach mehrmaligem Schmelzen. Ustinow[3]) giebt denselben zu 76° an. Die bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erhaltenen, über 180° siedenden Rückstände (s. o.), sowie den oben mit A bezeichneten Theil der Säuren haben Sie bei etwa 40 mm Druck mit einem ziemlich langen Wurtz'schen Dephlegmator fractionirt und die entsprechenden Destillate vereinigt. Nach Beseitigung der aus den niedrigsten Fractionen (bis zu 115°) beim Stehen auskrystallisirten Dimethylacrylsäure gewannen Sie, aufser einem Rückstande, vier bis zu 150° siedende Antheile. Von diesen enthielt der zweite (115 bis 135°) noch merkliche Mengen Dimethylacrylsäure, die beiden folgenden (135 bis 142° beziehungsweise 142 bis 150°) bestanden aus *Isobutyl-α-oxyisobuttersäure*, $C_8H_{16}O_3$, und einem *Octolacton*, $C_8H_{14}O_2$. Letztere Fractionen behandelten Sie behufs Trennung beider Körper bei gewöhnlicher Temperatur mit gesättigter Sodalösung, entfernten die obere, neutrale, ölige Schicht (S) und schieden aus der alkalischen Lösung, nachdem sie mit Aether geschüttelt, die Säure ab. Dieselbe wurde mit Aether aufgenommen, das Lösungsmittel auf dem Wasser-

---

[1]) JB. f. 1886, 1356. — [2]) Daselbst, S. 1357. — [3]) l. c.

bade entfernt und der mittelst eines durchgeleiteten Luftstromes getrocknete Rückstand unter 34 mm Druck destillirt. Das zwischen 141 bis 144° Uebergegangene erwies sich als *Isobutyl-α-oxyisobuttersäure*, $(CH_3)_2C(OC_4H_9)COOH$. Die Säure ist farblos, besitzt einen schwachen, an die niederen Fettsäuren erinnernden Geruch und verdickt sich merklich in einer Schnee-Kochsalzmischung; bei andauerndem Erwärmen mit Eisessig, selbst bis zu 170°, entsteht aus ihr nur eine geringe Menge *Isobutylessigäther*; bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor im geschlossenen Rohre zerfällt sie in Isobutyljodid und Buttersäure. Die Oelschicht S (s. o.) haben Sie mit dem ätherischen Auszuge der alkalischen Lösung vereinigt, mittelst geglühter Potasche getrocknet und nach Beseitigung des Aethers bei 36 mm Druck fractionirt. Nach zweimaligem Destilliren wurde eine zwischen 132 bis 134° übergehende, neutrale, farblose, schwach aromatisch riechende, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit erhalten, die in einer Schnee-Kochsalzmischung nicht erstarrte. Dieselbe erwies sich als ein neues *Octolacton*, $C_8H_{14}O_2$, welches sich beim Erwärmen in einer Lösung kohlensaurer Alkalien und sehr leicht in Barytwasser unter Bildung von Salzen einer Oxysäure, $C_8H_{16}O_3$, löst. Das *Baryumsalz* hinterbleibt im Exsiccator als amorphe, glasartige Masse. Bei 80° getrocknet, ist das Salz entsprechend der Formel $(C_8H_{15}O_3)_2Ba$ zusammengesetzt, oberhalb dieser Temperatur zersetzt es sich unter Auftreten von Lactongeruch. Es ist in Wasser sehr leicht, auch gut in Alkohol löslich, aus dem es sich beim Verdunsten ebenfalls amorph abscheidet. Das aus seiner concentrirten Lösung durch Chlorcalcium in Form schneeweifser, feiner Nadeln gefällte *Calciumsalz* ist in Wasser verhältnifsmäfsig schwer löslich; es bildet Krusten, die unter dem Mikroskop als verflochtene, feine Nadeln erscheinen. Das *Silbersalz* ist in Wasser leicht löslich. Das Lacton ist *isomer* mit den Octolactonen von Emmert und Friedrich[1]) sowie von Young[2]). Auch der unter ver-

[1]) JB. f. 1882, 761. — [2]) Daselbst, S. 883.

mindertem Druck über 150° siedende Antheil der sauren Reactionsproducte (s. o.) enthielt noch eine Substanz von Lactoncharakter. Die, der von Butlerow[1]) bei der Einwirkung von Jodoform auf Natriumäthylat erhaltenen Aethylmilchsäure entsprechende Isobutyloxyvaleriansäure, $C_9H_{18}O_3$, fand sich in den sauren Reactionsproducten nicht. — Die während der Einwirkung des Jodoforms auf Natriumisobutylat übergegangene Flüssigkeit wurde ebenfalls mittelst des Winssinger'schen Dephlegmators fractionirt; das durch eine Kältemischung verdichtete Destillat — wahrscheinlich eine Mischung von Isobutylen, Jodmethyl und *Methylisobutyläther* — enthielt in dem zwischen 53 und 63° siedenden, sehr bedeutenden Antheil letzteren Ester. Mehrmals, zuletzt über Natrium rectificirt, bildet derselbe eine unter 741 mm Druck bei 59° siedende, leicht bewegliche Flüssigkeit von scharf ausgeprägtem Aethergeruch. Das über 105° Siedende — fast ausschliefslich Isobutylalkohol —, mit X (S. 1628) vereinigt und bis 120° bei gewöhnlichem Druck, dann bei etwa 30 mm fractionirt, lieferte bis 110° einen bei Atmosphärendruck zwischen 160 bis 164° siedenden, jodhaltigen Antheil, aus welchem nach 20 stündigem Kochen mit molekularem Silber am Rückflufskühler *Diisobutylmethylenäther*, $CH_2(OC_4H_9)_2$ (s. u.), abgeschieden werden konnte. Aus der Fraction 110 bis 135° resultirte nach mehrmaliger Destillation mit einem ziemlich langen Wurtz'schen Rohre (Druck 36 mm) ein zwischen 122 bis 125° siedender Antheil; auch dieser wurde einige Stunden unter vermindertem Druck mit molekularem Silber gekocht und mehrmals darüber rectificirt. Die Zusammensetzung der so gewonnenen, immer noch Spuren von Jod enthaltenden, farblosen, stark lichtbrechenden, ziemlich leicht beweglichen Flüssigkeit entsprach annähernd der Formel $C_{12}H_{26}O_3$. Die neue Verbindung besafs einen stark bitteren Geschmack und schwachen, eigenthümlichen, beim Erwärmen scharfen Geruch. In Wasser ist sie unlöslich, mischt sich aber mit Aether und Alkohol; sie verdickt sich in einer Kältemischung; das specifische Gewicht wurde bei 0° zu 0,9041 (s. u.), die Dampfdichte im Dampf des Isoamylalkohols zu

[1]) l. c.

6,75 — berechnet 7,55 — gefunden. Wahrscheinlich fand bei dieser Temperatur (132°) schon Zersetzung statt. Die Einwirkung concentrirter Jodwasserstoffsäure ergab Isobutyljodid und harzige Producte. Bei 20- bis 25 stündigem Kochen mit dem gleichen Gewicht Eisessig am Rückflufskühler zerfällt die Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$ in *Isobutylessigsäure Aethyläther* (Siedep. 116 bis 118°) und *α-Oxyisobutyraldehyd*, $(CH_3)_2C(OH)COH$. Der Ester schwimmt beim Eingiefsen des Reactionsproductes in Wasser obenauf, der Aldehyd bleibt in der wässerigen Lösung und wird derselben nach dem Neutralisiren mit 10 procentiger Natronlauge mittelst Aether entzogen. Die aus diesem hinterbleibende dicke Flüssigkeit mufs zur Entfernung von Natriumacetat mit einer verhältnifsmäfsig grofsen Menge absoluten Aethers aufgenommen werden; dieser hinterläfst einen bei 32 mm Druck zwischen ca. 50 bis 110° siedenden Rückstand. Der zwischen 80 bis 100° übergehende Antheil bestand nach den Ergebnissen der Elementaranalyse aus genanntem Aldehyd. Derselbe ist eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, die sich nach mehrtägigem Stehen zu einem Syrup verdickt, sich gut in Wasser löst und Silberlösung energisch unter Bildung eines schönen Spiegels reducirt. Bei der Oxydation mit frisch gefälltem Silberoxyd entsteht die in feinen Nadeln sublimirende *α-Oxyisobuttersäure* [1]) (Schmelzpunkt 78 bis 79°). — Gorboff und Kefsler haben eine gröfsere Menge des Oxyaldehyds aus der Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$ dargestellt, welche Sie zu diesem Zwecke durch Einwirkung von Jod auf *Natriumisobutylat* bereiteten. Unter 32 mm Druck beginnt der *Aldehyd* schon bei 40° zu sieden und geht zwischen 75 und 110° vollständig über. Bei Wiederholung der Destillation des letzteren Antheils ging derselbe zwischen 50 bis 55°, ein Rest erst bei etwa 140 bis 144° fast vollständig über und begann beim Abkühlen zu krystallisiren. Mit Hülfe einiger Kryställchen konnte die Fraction von 50 bis 55° — offenbar der monomere Aldehyd, der sich beim Stehen verdickt hatte — in die feste, geruchlose, *polymere* Modification umgewandelt wurden. Diese schmilzt un-

---

[1]) JB. f. 1882, 756, 760.

scharf zwischen 63 bis 67°, erstarrt erst wieder nach geraumer Zeit und löst sich leicht in Wasser sowie in Aether; die aus letzterem hinterbleibende dicke Flüssigkeit verwandelt sich langsam in glänzende, harte Krystalle, welche bald verkürzten Prismen, bald, und zwar bei Krystallisation in flachen Gefäfsen, ziemlich dicken, ausgezogenen Tafeln gleichen. Nach Glinka sind die prismatischen Krystalle rhombische. $a:b:c = 0{,}98415 : 1 : 0{,}81792$. Beobachtete Formen $p = (110)$, $s = (111)$; Winkel: $(110):(1\bar{1}0) = 90^{0}55'$. $(110):(111) = 138^{0}50'$. $(111):(11\bar{1}) = 97^{0}40'$. Das krystallinische Polymere geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zwischen 130 bis 136° über und verwandelt sich dabei vollständig in das Monomere. Das leicht bewegliche, charakteristisch riechende Destillat krystallisirt beim Stehen wieder; unter 36 mm Druck siedet das Polymere aber zwischen 142 und 145°, geht also unter diesen Bedingungen fast ohne Zersetzung in Dampfform über. Der *Oxyisobutyraldehyd* verbindet sich unter noch nicht näher festgestellten Bedingungen mit Wasser zu einem *Hydrat*, $C_4H_8O_2.H_2O$, dessen in Aether fast unlösliche, prismatische Krystalle zwischen 68 und 76° schmelzen und dann nicht wieder erstarren. Der Aldehyd ähnelt demnach in seinen Eigenschaften dem ihm isomeren Aldol von Wurtz. Aus dem durch specielle Versuche festgestellten Umstande, dafs die zur Zersetzung der Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$ (s. o.) erforderliche Essigsäuremenge der Bildung von 2 Mol. Isobutylessigäther entspricht, folgerten Sie, dafs dieser Körper als *Isobutylalkoholat des α-Oxyisobutyraldehyds*, $(CH_3)_2C(OC_4H_9){-}CH(OH)(OC_4H_9)$, aufzufassen sei, wofür auch sein Verhalten bei wiederholter Destillation unter gewöhnlichem Druck spricht. Es entsteht hierbei im Sinne der Gleichung $C_{12}H_{26}O_3 = C_8H_{16}O_2 + C_4H_{10}O$ Isobutylalkohol und der *Aldehyd*, $(CH_3)_2C(OC_4H_9)COH$. Dieser, eine farblose, dicke, in Wasser nicht lösliche, schwach riechende Substanz ist wie die zwischen 135 bis 175° siedende Fraction der ursprünglichen Destillation der neutralen Producte (s. S. 1632) nicht näher untersucht worden. — Gorboff und Kefsler glauben, dafs von den bei der Einwirkung von Jodoform auf Natriumisobutylat entstehenden Producten die Ameisen- und Dimethylacrylsäure, sowie

der Methylisobutyl- und Diisobutylmethylenäther ihre Entstehung dem Jodoform verdanken, die Kohlenstoffgruppe letzterer Verbindung jedoch keinen Antheil an der Bildung der übrigen Reactionsproducte habe. Ein *Isobutylorthoameisensäure-Aethyläther*, der aus Jodoform und Isobutylat hätte entstehen müssen, konnte nicht aufgefunden werden, vermuthlich deshalb, weil unter den gegebenen Bedingungen eine Reduction des Jodoforms stattfindet, zuerst zu Methylenjodid, aus dem sich der Diisobutylmethylenäther bildet, dann zu Methyljodid, welches mit überschüssigem Alkoholat Methylisobutyläther liefert. Der zur Reduction des Jodoforms erforderliche Wasserstoff wird wahrscheinlich dem Alkohol (Alkoholat) entnommen, welcher dabei in den entsprechenden Aldehyd übergeht: $CHJ_3 + C_4H_9ONa = CH_2J_2 + C_4H_8O + NaJ$ und $CH_2J_2 + C_4H_9ONa = CH_3J + C_4H_8O + NaJ$. Aus dem Isobutyraldehyd kann, wie directe Versuche zeigten, bei Einwirkung von Isobutylat (und der darauf folgenden Behandlung der Reactionsproducte mit Wasser) *Isobuttersäure* entstehen. — Das S. 1631 beschriebene *Octolacton* ist als ein Derivat eines Condensationsproductes des Aldehyds aufzufassen, welches sich unter dem Einflusse des Alkalis zu γ-Oxoctylsäure oxydirt, die, aus den Salzen frei gemacht, in das Lacton zerfällt: $(CH_3)_2CH-COH + (CH_3)_2CH-COH = (CH_3)_2CH-CH(OH)-CH_2-CH(CH_3)-COH$ bezw. $+ O - H_2O = (CH_3)_2CH-\underline{CH-CH_2-CH(CH_3)-CO}$;

$$\text{(Ringschluss: CH} \text{—O—} \text{CO)}$$

vielleicht bildet sich auch aus dem Aldehyd zuerst als Condensationsproduct der Oxyaldehyd $(CH_3)_2CH-CH(OH)-C(CH_3)_2-COH$ und aus diesem, indem er Wasser verliert und sich oxydirt, die Säure $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2C{=}CH-C(CH_3)_2-COOH$. Das Lacton müfste dann als das Product der Isomerisation der Säure angesehen werden, die unter dem Einflusse von Jodwasserstoff bei der Destillation der entstandenen Salze und des Natriumjodids mit Weinsäure vor sich gegangen sein könnte. Die Formel des Lactons wäre dann $(CH_3)_2\underline{C-CH_2-C(CH_3)_2-CO}$. Als Beispiel einer

$$\text{(Ringschluss: C} \text{—O—} \text{CO)}$$

solchen leicht vor sich gehenden Isomerisation einer ungesättigten Säure kann die Umwandlung der Brenzterebinsäure in Isocapro-

lacton, durch Mineralsäuren [1]) und sogar bei der Destillation, dienen. Die angenommene Säure $C_8H_{14}O_2$ entspricht ihrer Structur nach vollständig der Pyroterebinsäure, wenn dieser die Formel $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}COOH$ beigelegt wird. — Die Entstehung der Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$ beruht vielleicht darauf, dafs in der Gruppe $(CH)'''$ des Isobutyraldehyds der Wasserstoff durch Jod ersetzt wird, der gebildete Jodaldehyd sich darauf mit dem Alkohol verbindet und das Condensationsproduct Jod gegen die Butoxylgruppe austauscht: $(CH_3)_2CJ{-}COH + C_4H_9OH = (CH_3)_2CJ{-}CH(OH)OC_4H_9$; $+ NaOC_4H_9 = (CH_3)_2C(OC_4H_9){-}CH(OH)OC_4H_9 + JNa$. Die Bildung des Jodaldehyds erfolgt wohl auf Kosten des Jodoforms, indem dieses in Methylenjodid übergeht, oder sich bei der hohen Temperatur unter Abscheidung von Jod zersetzt und letzteres substituirend auf den Aldehyd wirkt. Letztere Anschauung veranlafste Gorboff und Kefsler zur Untersuchung der Einwirkung von freiem *Jod* auf das *Isobutylat* in Isobutylalkohollösung, wobei nach den bis jetzt über das Verhalten der Halogene gegen Alkoholate vorliegenden Erfahrungen [2]) die Bildung von Isobutyraldehyd und somit auch der *Verbindung* $C_{12}H_{26}O_3$ (S. 1634) zu erwarten war. In der That bildete letztere das Hauptproduct der Reaction von Jod auf Isobutylat; gleichzeitig entstanden *Isobuttersäure* und *Octolacton*, wahrscheinlich auch *Isobutyloxyisobuttersäure*. Der Versuch wurde in derselben Art ausgeführt, wie mit dem Jodoform; zur Anwendung kamen 23 g Natrium, unter Erwärmen in 230 g käuflichen Isobutylalkohols gelöst; die Menge des bis zur bleibenden Färbung nach und nach eingetragenen Jods betrug 115 bis 116 g. Die weitere Behandlung der Reactionsproducte geschah in der oben beschriebenen Weise, nur wurde die Destillation der alkoholischen Schicht bei 130° unterbrochen und der höher siedende Rückstand (jedesmal etwa 28 bis 29 g) zur Ent-

---

[1]) JB. f. 1881, 736. — [2]) Gorboff und Kefsler heben hervor, dafs das von Sell und Salzmann, JB. f. 1874, 328, bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf eine alkoholische Aethylalkoholatlösung neben Ameisen- und Essigsäure erhaltene, bei 150° siedende und bei 0° erstarrende, schwere Bromproduct ohne Zweifel *Bromoform* und nicht, wie Genannte annahmen, *Dibromäthylenbromür* gewesen sei.

fernung harziger Substanzen mit Wasserdämpfen destillirt; aus dem hierbei verhältnifsmäfsig leicht übergehenden, bedeutend gröfseren, im Destillat als farbloses Oel oben schwimmenden Theil wurde in der bereits erwähnten Weise die Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$, wie es schien, in noch etwas reinerem Zustande als früher, gewonnen; ihr specifisches Gewicht betrug 0,8992. Bei Verarbeitung der wässerigen Schicht wurden die organischen Säuren nicht durch Wein-, sondern mit Phosphorsäure frei gemacht und mit Aether ausgezogen, in dem ätherischen Auszuge fanden sich *Isobuttersäure* und das S. 1631 beschriebene *Octolacton*. (Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs Perkin jun.[1]) dieses Lacton schon in unreinem Zustande in Händen hatte.) Aufserdem fand sich eine ölige Säure, allem Anschein nach *Isobutyl-α-oxyisobuttersäure*. Die Einwirkung von Jod auf Natriumisobutylat führt in bequemer Weise zur Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$, aus welcher auch der α-Oxyisobutyraldehyd in gröfserer Menge gewonnen werden kann. — Hinsichtlich der theoretischen Erwägungen über die Entstehung der Dimethylacrylsäure und Acrylsäure bei der Reaction zwischen Jodoform und Natriumisobutylat, beziehungsweise Aethylat sei auf die Originalabhandlung verwiesen. Das Verhalten der Alkoholate anderer einwerthiger Alkohole gegen Brom und Jod soll später studirt werden.

Da bei der Einwirkung von Jodoform auf *Natriumisobutylat*[2]) neben anderen Producten stets *Methylenjodid* in wechselnder Menge auftrat, haben Dieselben[3]) auch das Verhalten dieses Körpers gegen das Butylat untersucht. Beide Verbindungen reagiren unter Abscheidung von Jodnatrium und Bildung geringer Mengen Isobutylen vorwiegend derart, dafs *Diisobutylmethylenäther* entsteht, ein anderer Theil des Jodmethylens dagegen zu Jodmethyl reducirt wird, welches sich mit dem Isobutylat zu *Methylisobutyläther* umsetzt; in Folge einer die Reduction begleitenden Oxydation bildet sich neben einer zweiten Säure auch *Isobuttersäure* und ein hochsiedendes Oel. Der angewendete

---

[1]) JB. f. 1883, 951. — [2]) JB. f. 1883, 1090; f. 1884, 1140; dieser JB. S. 1627. — [3]) N. Petersb. Acad. Bull. 30, 346.

Isobutylalkohol (Siedepunkt 107,5 bis 108°) war über Aetzbaryt entwässert worden; auf je 190 g desselben kamen 19 g Natrium und 100 g Methylenjodid — von letzterem im Ganzen 500 g — zur Anwendung. Das Methylenjodid gossen Sie durch einen Kugeltrichter allmählich in die auf etwa 100° erwärmte Lösung des Isobutylats, welche sich in einem mit Rückflufskühler verbundenen Kolben befand; nach Zusatz desselben erhitzten Sie diesen drei Stunden im Paraffinbade, versetzten den Inhalt mit Wasser und fractionirten die obere der beiden Schichten nach dem Entwässern mit geglühter Potasche, die unter 170° siedenden Antheile mittelst eines Winssinger'schen Dephlegmators; die erste Fraction — 19 g vom Siedepunkte 57 bis 68° — lieferte schliefslich den unter 741 mm Druck bei 59° übergehenden *Methylisobutyläther*, $CH_3OC_4H_9$; der zwischen 162 bis 169° siedende Antheil (175 g), als Hauptproduct der Reaction, *Diisobutylmethylenäther*, $CH_2(OC_4H_9)_2$, vom Siedepunkt 163 bis 164°. Derselbe, eine wasserklare, angenehm riechende Flüssigkeit, ist in Wasser fast unlöslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar und wird von Säuren, z. B. Schwefelsäure, in gelinder Wärme sehr leicht gespalten, wobei der charakteristische Geruch des Oxymethylens auftritt. Der beim ersten Fractioniren über 169° verbliebene Rückstand enthielt eine unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirende Substanz; durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck schieden Sie daraus wenig einer zwischen 125 bis 130° (bei etwa 40 mm) übergehenden Flüssigkeit ab, welche 70,80 Proc. C und 11,91 Proc. H enthielt, somit nicht identisch war mit der bei der Einwirkung von Isobutylat auf Jodoform (S. 1632) auftretenden Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$. In der durch Versetzen der ursprünglichen Reactionsmasse mit Wasser gebildeten unteren (wässerigen) Schicht fand sich *Isobuttersäure* und das S. 1631 beschriebene *Octolacton*.

Nach einer Mittheilung von A. Saytzeff[1]) haben gleichzeitig mit C. Daimler[2]), W. Matwejeff und S. Schukowsky[3])

[1]) Ber. 1887, 698. — [2]) Daselbst, S. 203. — [3]) Chem. Centr. 1887, 1250 (Ausz.).

(V. Matvějew und S. Zukowsky) Versuche über die Einwirkung von *Jodäthyl* resp. *Jodallyl* auf *Malonsäure-Aethyläther* in Gegenwart von Zink angestellt. Daimler[1]) erhitzte ein Gemenge von 1 Mol. *Malonsäure-Aethyläther* und 2 Mol. *Jodäthyl* mit granulirtem Zink am Rückflufskühler. Die unter lebhafter Gasentwickelung allmählich fest und krystallinisch gewordene Masse schied auf Wasserzusatz eine ätherartige, mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit ab, die sich als nach der Gleichung $CH_2=(COOC_2H_5)_2 + 2\,C_2H_5J + Zn = CH(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2 + C_2H_6 + ZnJ_2$ entstandener *Aethylmalonsäureäther* erwies. Ausbeute etwa 90 Proc. der theoretischen Menge. Derselbe lieferte beim Verseifen mit Barythydrat etc. die freie *Säure*, deren Eigenschaften, wie die des Silbersalzes, die Angaben von Conrad und Anderen[2]) bestätigten. Wesentliche Abweichungen ergaben sich dagegen bezüglich des *Baryumsalzes* (Tupoleff[3]). Man erhält ein sehr charakteristisches *saures Salz*, wenn das durch Verseifen des Esters gewonnene, in Wasser schwer lösliche Barytsalz mit so viel heifser, verdünnter Salzsäure versetzt wird, als zur Lösung desselben eben erforderlich ist; dasselbe krystallisirt beim Erkalten aus, ist in heifsem Wasser viel leichter löslich als in kaltem und bildet undeutliche, halbkugelig gruppirte, beim Zerdrücken leicht in feine, fettige Blättchen oder flache Nadeln zerfallende Krystalle. Ueber Schwefelsäure getrocknet, lieferte es der Zusammensetzung $(C_5H_7O_4)_2Ba \cdot H_2O$ entsprechende Zahlen; beim Erhitzen seiner vorsichtig neutralisirten, kalten Lösung scheidet sich das *neutrale* Salz in feinen, glänzenden, in heifsem und kaltem Wasser sehr schwer löslichen, bei 200° das Krystallwasser noch nicht verlierenden Prismen der Formel $(C_5H_6O_4Ba)_2 \cdot H_2O$ ab. Das oben erwähnte saure Salz geht, über 100° erhitzt, glatt in *buttersaures Baryum* über. Werden auf 1 Mol. *Malonsäureäther* 4 Mol. Jodäthyl zur Anwendung gebracht, so entsteht, ebenfalls fast quantitativ, *Diäthylmalonsäure-Aethyläther*. Die oben citirten beiden anderen Forscher haben

---

[1]) l. c. — [2]) JB. f. 1880, 782. — [3]) JB. f. 1874, 607, wo von dem Baryumsalz keine Erwähnung geschah.

diesen Ester gleichfalls und bei Anwendung von Allyljodid auch den *Diallylmalonsäure-Aethyläther* in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten. Sie fassen den Verlauf der Reaction im Sinne der folgenden Gleichungen auf:

I. $CH_2(COOR)_2$ + R'ZnJ = COOR-CH(ZnJ)COOR + R'H.
II. COOR-CH(ZnJ)COOR + R'J = COOR-CHR'-COOR + ZnJ_2.
III. COOR-CHR'-COOR + R'ZnJ = COOR-C(ZnJ)R'-COOR + R'H.
IV. COOR-C(ZnJ)R'-COOR + R'J = $C(R'R')(COOR)_2$ + ZnJ_2.

A. Haller [1]) gab eine neue Vorschrift zur Darstellung des *Cyanmalon-* [2]) und *Benzoylcyanessigsäure-Aethyläthers* [3]) an. Er versetzt 22 g (1 Mol.) *Cyanessigäther* mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols und einer Lösung von 4,6 g (1 Mol.) Natrium in 60 g des letzteren, dann mit etwa 6 g ($^1/_2$ Mol.) Chlorkohlensäureäther und führt die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende. Den nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibenden Rückstand nimmt Er mit Wasser auf und entfernt den noch vorhandenen unveränderten Cyanessigäther. Die wässerige Schicht liefert beim Verdunsten im Exsiccator feine Nadeln von *Natriumcyanmalonsäureäther*, entstanden nach der Gleichung 2(CN, Na)CH $-COOC_2H_5$ + $ClCOOC_2H_5$ = NaCl + $(CN, Na)C(COOC_2H_5)_2$ + $(CN)CH_2-COOC_2H_5$. Die angesäuerte wässerige Lösung des Natriumderivates giebt an Aether den *Cyanmalonsäureäther* mit den früher beschriebenen Eigenschaften ab. Die röthliche Färbung desselben rührt von geringen Spuren von Eisen her, mit welchem er während der Darstellung in Berührung kommt. Beim Verseifen mit heifsem, concentrirtem Barythydrat entsteht die *Baryumverbindung* der Formel $C_{16}H_{20}O_8N_2Ba . 4 H_2O$. Der Aether konnte, im Gegensatz zu den Angaben von Henry [4]), durch eine Kältemischung (— 14°) nicht zum Erstarren gebracht werden. Der *Benzoylcyanessigäther*, $(C_6H_5CO)CH(CN)-COOC_2H_5$, wurde nach dem gleichen Verfahren durch Einwirkung von Benzoylchlorid ($^1/_2$ Mol.) auf das *Natriumderivat* des *Cyanessigäthers* erhalten. Derselbe bildet in reinem Zustande schöne, pris-

---

[1]) Compt. rend. 105, 169. — [2]) JB. f. 1882, 831. — [3]) JB. f. 1885, 1522. — [4]) Vgl. diesen JB. S. 1605.

matische, harte, stark lichtbrechende Krystalle vom Schmelzpunkt 40,5 bis 41°, löst sich in Alkalien, Alkohol und Aether und wird durch Eisensalze intensiv roth gefärbt. Mit *Monochloressigäther* liefert Natriumcyanessigäther, ein sehr hochsiedendes, unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillirbares Oel, vermuthlich *Cyanbernsteinsäureäther*. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Silberverbindung des *Cyanessigäthers* erhielt Er ein nach Carbylamin riechendes, ohne Zweifel den *Aether* der *Aethylisocyanessigsäure* vorstellendes Oel, welche Säure der von Calmels [1]) in den Giftsäften der Batrachier aufgefundenen Isocyanessig- und α-Isocyanpropionsäure homolog ist.

C. A. Bischoff und A. Hausdörfer [2]) bestätigten durch neue Versuche mit *Benzyl-* und *Aethylnatriummalonsäure-Aethyläther* die schon von Bischoff und Rach [3]) ausgesprochene Vermuthung, dafs die Einwirkung von Jod auf gewisse Substitutionsproducte des Natriummalonsäureäthers im Sinne folgender Gleichung verlaufe: $CH_3{-}CNa(COOC_2H_5)_2 + J_2 = NaJ + (CH_3)CJ(COOC_2H_5)_2$. Beim Versetzen einer Lösung von 2,3 g Natrium in 30 g absolutem Alkohol mit 25 g reinem, mit Aether verdünntem *Benzylmalonsäureäther* und einer ätherischen Jodlösung (annähernd 25 g J = etwa 2 At.) erhielten Sie unreinen *Jodbenzylmalonsäureäther*. Die Darstellung dieser Verbindung in reinerem Zustande gelang Ihnen wie folgt: Obige Menge Natrium wurde in Drahtform mit dem Benzylmalonsäureäther und wasserfreiem Aether auf dem Wasserbade erwärmt, die wieder abgekühlte Lösung mit 25 g Jod in 300 ccm Aether versetzt, nachdem sie entfärbt war, kräftig geschüttelt, vom Jodnatrium abfiltrirt und letzteres mit Aether nachgewaschen. Die vereinigten ätherischen Lösungen schüttelten Sie mit Wasser, verseiften den aus der ätherischen Schicht hinterbliebenen jodirten Ester durch zweitägiges Kochen mit einer Lösung von 30 g festem Kalihydrat in 40 g Wasser und der zur Erzielung einer klaren Lösung erforderlichen Menge 98 procentigen Alkohols. Aus dem wie üblich behandelten, dann angesäuerten

---

[1]) JB. f. 1884, 1509. — [2]) Ann. Chem. 239, 110. — [3]) Vgl. die JB. f. 1886, 1370 citirte Abhandlung.

Reactionsgemisch gewannen Sie durch Ausschütteln mit Aether ein stark saures, sehr schwer bewegliches Oel. Bei längerem Stehen schieden sich daraus Krystalle ab, welche auch nach dem Umkrystallisiren keinen constanten Schmelzpunkt besafsen, und beim Erhitzen zwischen 160 bis 175° Kohlensäure abgaben, welches Verhalten auf eine substituirte Malonsäure deutet. Bei der Destillation des noch wasserhaltigen, mit Krystallen durchsetzten Syrups zeigte sich bei 86° Gasentwickelung; im Destillat fanden sich viel Kohlensäure, Aethylalkohol, Essigsäure und Bittermandelöl. Der Rückstand enthielt nach anhaltendem Kochen mit Wasser wenig *Benzaldehyd* und einige zwischen 96 bis 98° schmelzende Krystalle, die Bischoff und Hausdörfer als *Phenylmilchsäure*, $C_6H_5CH_2-CH(OH)-COOH$, ansprechen, welche aus zuerst gebildeter *Benzyltartronsäure* durch Abspaltung von Kohlensäure entstanden sein kann; Zimmtsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Sie glauben, dafs sich beim Verseifen des Jodbenzylmalonsäureäthers mit alkoholischem Kali nicht direct Benzalmalonsäure, sondern eine *Aethoxybenzylmalonsäure* bilde, wobei es noch zweifelhaft bleibt, ob diese die Aethoxylgruppe an Stelle des für Natrium eingetretenen Jodatoms enthält, oder ob durch Abgabe von Jodwasserstoff intermediär *benzalmalonsaures Salz* entsteht, an welches sich die Elemente des Alkohols im umgekehrten Sinne wieder anlagern. Diese Möglichkeiten finden in folgenden Gleichungen Ausdruck: $C_6H_5CH_2-CJ(COOC_2H_5)_2 + 3KOH + C_2H_5OH = C_6H_5CH_2-C(OC_2H_5)(COOK)_2 + KJ + 2C_2H_5OH + H_2O$ oder $C_6H_5CH_2-CJ(COOC_2H_5)_2 + 3KOH = KJ + 2C_2H_5OH + H_2O + C_6H_5CH=C(COOK)_2$ und $C_6H_5CH=C(COOK)_2 + C_2H_5OH = C_6H_5CH(OC_2H_5)-CH(COOK)_2$.

Dieselben [1]) haben auch das Verhalten des *Natriumäthylmalonsäure-Aethyläthers* gegen Jod wiederholt geprüft. Es bildet sich zunächst *Aethyljodmalonsäureäther* nach der Gleichung $(C_2H_5)CNa(COOC_2H_5)_2 + J_2 = (C_2H_5)CJ(COOC_2H_5)_2 + JNa$. Aus dem jodirten Aether entsteht durch alkoholisches Kali *äthyläthoxymalonsaures Kalium*, $(C_2H_5)C(OC_2H_5)(COOK)_2$, mit Barythydrat

[1]) Ann. Chem. 239, 119.

dagegen das *Baryumsalz* der *Aethyltartronsäure*, $(C_2H_5)C(OH)(COO)_2Ba$; eine ungesättigte Säure oder Aldehydbildung wurde nicht beobachtet; in dieser Hinsicht unterscheidet sich also die Aethyl- wesentlich von der Benzylverbindung. Der nach der Conrad'schen Methode[1]) dargestellte *Aethylmalonsäure-Aethyläther* wurde ohne vorheriges Waschen durch directe Destillation vom Jodnatrium getrennt; der Hauptantheil ging nach zweimaliger Destillation zwischen 208 bis 210° farblos über. Ausbeute 75 g aus 80 g Malonsäureäther. Bei der Einwirkung alkoholischer Jodlösung auf die Natriumverbindung des Esters ist die Anwesenheit von Alkohol hinderlich, dagegen entsteht Aethyljodmalonsäureäther, wenn Natriumdraht in den mit absolutem Aether stark verdünnten Aethylmalonsäureäther unter Zusatz von möglichst wenig absolutem Alkohol eingetragen und die so entstandene Lösung des Natriumderivates mit der annähernd 1 Mol. entsprechenden, in Aether gelösten Jodmenge erhitzt wird. Man schüttelt kräftig, wäscht mit Natriumthiosulfatlösung, bis die ätherische Schicht nahezu entfärbt ist und destillirt aus dieser den Aether ab. Der hinterbleibende *Aethyljodmalonsäure-Aethyläther* wird durch zweitägiges Stehenlassen mit dem $1^1/_2$fachen der theoretischen Menge Kalihydrat in 96procentigem Alkohol verseift. Aldehyd fand sich unter den Producten der Verseifung nicht, auch konnte nicht bestimmt festgestellt werden, ob die entstandene Säure bei der unter Kohlensäureabspaltung verlaufenden Destillation *Buttersäure* oder *Aethoxybuttersäure*, $C_6H_{12}O_3$, lieferte; die aus den Baryumsalzen abgeleiteten Werthe sprachen mit grofser Wahrscheinlichkeit für Aethoxybuttersäure. In der That gelang es bei einer zweiten Verseifung, neben hübschen prismatischen, bei 111 bis 112° schmelzenden Krystallen von *Aethylmalonsäure Aethoxyäthylmalonsäure* bezw. deren *Baryumsalz* zu erhalten, aus welcher die Aethoxybuttersäure durch Kohlensäureabspaltung hervorgegangen sein mufs. — Bischoff und Hausdörfer versuchten auch, den in absolut ätherischer Lösung bereiteten Aethyljodmalonsäureäther direct durch anhaltendes

[1]) Vgl. die JB. f. 1880, 782 citirte Abhandlung.

Kochen mit Barytwasser (s. o.) zu verseifen, da sich dieses Verfahren zur Ueberführung halogensubstituirter Malonsäureester in die betreffenden Tartronsäuren schon früher als das beste erwiesen hatte. Es resultirte neben Baryumcarbonat in der That *äthyltartronsaures Baryum*, $C_5H_6O_5Ba$, sowie ferner ein jodhaltiges Baryumsalz, welches möglicherweise etwas *jodäthylmalonsaures Baryum*, $(C_2H_5)CJ(COO)_2Ba$, beigemengt enthielt.

E. Lang[1]) berichtete über den Verlauf der Spaltungen des *Acetmalonsäure-Aethyläthers* und dessen Homologen, sowie über ein neues Verfahren zur Darstellung dieser Verbindungen. Letzteres besteht darin, daſs man zu der mittelst granulirten Natriums bereiteten, absolut ätherischen Lösung von *Natriummalonsäureäther* vorsichtig *Acetyl*- resp. ein anderes *Säurechlorid* zufließen läſst, etwa noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und dann weiter in üblicher Weise verfährt. Ausbeute 55 Proc. vom angewandten Malonsäureäther an reinem Acetmalonsäureäther. Auf analoge Weise wurden dargestellt der *Propionylmalonsäure-Aethyläther*, $(CO{-}C_2H_5)CH(COOC_2H_5)_2$, vom Siedepunkt 239 bis 242° (uncorr.), und der zwischen 247 bis 252° (uncorr.) fast unzersetzt destillirende *Butyrylmalonsäure-Aethyläther*, $(CO{-}C_3H_7)CH(COOC_2H_5)_2$. Weder durch Säuren noch Alkali in berechneter Menge gelang es, diese Verbindungen im Sinne des Schema's $(COOC_2H_5)_2CH(COCH_3) + H_2O = CH_3{-}CO{-}CH_2{-}COOC_2H_5 + CO_2 + C_2H_5OH$ zu spalten, da unter den verschiedensten Einwirkungsbedingungen ein Theil der Moleküle vollständig zerstört wird, ein anderer unverändert bleibt; dagegen erhielt Lang Derivate des Acetessigäthers und seiner echten Homologen durch Einwirkung von salpetriger Säure nach dem V. Meyer-Züblin'schen[2]) Verfahren. Er fügte zu 1 Mol. *Acetmalonsäure-Aethyläther* 1 Atom Natrium als Natron, Alkohol bis zur vollständigen Lösung, dann 1 Mol. Kaliumnitrit. Die hierauf angesäuerte Flüssigkeit machte Er nach einigem Stehen alkalisch, schüttelte unveränderten Acetmalonsäureäther mit Aether aus und wiederholte letztere Operation mit der aufs Neue angesäuerten Lösung. Aus dem Aether

---

[1]) Ber. 1887, 1325. — [2]) JB. f. 1878, 426.

hinterblieb ein in Alkalien mit gelbrother Farbe lösliches, im Wesentlichen aus *Isonitrosoacetessigäther* bestehendes Oel, das beim Trocknen über Schwefelsäure einige Krystalle von *Isonitrosoaceton* abschied. *Butyrylmalonsäureäther* lieferte schwieriger und weniger reinen *Isonitrosobutyrylessigäther*, $(C_3H_7CO)C(NOH, -COOC_2H_5$, ein gelbes, in Alkalien mit rothgelber Farbe lösliches Oel. Die Isonitrosoverbindungen konnten durch den bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure nach Zusatz von Natron auftretenden charakteristischen Ketingeruch bestimmt nachgewiesen werden. — Lang folgert aus Seinen Versuchen, daſs die Säureradicale enthaltenden Malonsäureäther durch salpetrige Säure in die *Isonitrosoderivate* des *Acetessigäthers* und seiner Homologen übergehen.

G. G. Henderson[1]) erhielt durch Einwirkung von, in absolutem Aether gelöstem, nach der Methode von Allen und Kölliker[2]) bereiteten *Monobromtriphenylmethan* (*Triphenylmethylbromid*) auf 1 Mol. *Natriummalonsäure-Aethyläther*, welcher in absolut ätherischer Lösung dargestellt und in Aether suspendirt war, nach der Gleichung $(COOC_2H_5)_2CHNa + (C_6H_5)_3CBr = (C_6H_5)_3C-CH(COOC_2H_5)_2 + NaBr$ *Triphenylmethylmalonsäure-Aethyläther*. Die beim Zufügen der Bromidlösung sofort eintretende Reaction wurde jedesmal durch gelindes Erwärmen am Rückfluſskühler unterstützt, die rothgelb gewordene Flüssigkeit bis zum Eintritt neutraler Reaction — $^1/_2$ Stunde lang — gekocht, vom Bromnatrium abfiltrirt und dieses mit Aether nachgewaschen. Der aus den ätherischen Flüssigkeiten hinterbliebene, syrupartige, orangefarbige Rückstand schied beim Versetzen mit annähernd dem gleichen Volum absoluten Alkohols die neue Verbindung ab. Aus letzterem Lösungsmittel bildet dieselbe kleine, glänzende, bei 133° schmelzende Prismen. Die Zusammensetzung der bei 110° getrockneten Substanz entsprach der Formel $C_{26}H_{26}O_4$. Durch Verseifen des Esters mit dem vierfachen Gewichte Kalihydrat in alkoholischer Lösung geht derselbe nach der Gleichung $(C_6H_5)_3C-CH(COOC_2H_5)_2 + 3KOH = (C_6H_5)_3C-CH_2-COOK$

1) Chem. Soc. J. 51, 224. — 2) JB. f. 1885, 768.

+ K_2CO_3 + $2 C_2H_5OH$ in *β-Triphenylpropionsäure*, $(C_6H_5)_3C{-}CH_2{-}COOH$, über. Eine substituirte Malonsäure konnte aus ihm weder durch wässeriges noch alkoholisches Kali gewonnen werden. Die Säure krystallisirt aus heifsem Alkohol in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 177°, löst sich leicht in Alkohol und sehr leicht in Aether. Das *Kaliumsalz*, $C_{21}H_{17}O_2K . H_2O$, bildet farblose, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Prismen, das über Schwefelsäure getrocknete, ebenso zusammengesetzte *Natriumsalz* zu Büscheln vereinigte, zarte Nadeln, welche sehr leicht in Wasser und leicht in Alkohol löslich sind. Das über Schwefelsäure getrocknete *Baryumsalz*, $(C_{21}H_{17}O_2)_2Ba . H_2O$, eine weifse, krystallinische Fällung, wird von heifsem Wasser wenig, von siedendem Alkohol leichter aufgenommen und kommt aus letzterem in Gruppen kleiner, weifser Krystalle. Das farblose, mikrokrystallinische *Silbersalz*, $C_{21}H_{17}O_2Ag$, färbt sich an der Luft, ist unlöslich in Wasser; aus viel siedendem Alkohol erscheint es in kleinen, federartigen, nicht lichtbeständigen Krystallen. *Blei-* und *Kupfersalz* sind weifse bezw. blaue, in Wasser unlösliche Niederschläge. Der *Aethyläther*, $C_{21}H_{17}O_2C_2H_5$, durch Kochen des in Alkohol suspendirten Silbersalzes mit Jodäthyl bereitet, bildet aus Alkohol, in diesem und auch sehr leicht in Aether lösliche, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 81°.

G. Chancel und F. Parmentier[1]) prüften die Löslichkeit des *normalen* und *isobuttersauren Calciums*. Ersteres krystallisirt aus seinen wässerigen Lösungen bei allen Temperaturen zwischen 0 und 100° in schönen, perlmutterartigen, dünnen Blättchen, $(C_4H_7O_2)_2Ca . H_2O$, die sehr beständig sind und das Wasser unter kaum merklichem Verlust an Buttersäure gegen 130° verlieren. Sie haben das Salz aus (unter 765 mm Druck bei 162,7° siedender) reinster Buttersäure, diese durch Buttersäuregährung aus Weinmost dargestellt. Die Versuche wurden unter Anwendung aller erdenklichen Vorsichtsmafsregeln angestellt. Für die Löslichkeit des normalen Calciumbutyrats fanden Sie folgende, im Wesent-

[1]) Compt. rend. 104, 474.

lichen mit den von Hecht[1]) ermittelten, übereinstimmende, aber durchweg etwas höhere Werthe:

Temperatur	Gewicht des in 100 Thln. Wasser gelösten, anhydrischen Salzes	Temperatur	Gewicht des in 100 Thln. Wasser gelösten, anhydrischen Salzes
0°	20,06	55°	15,18
5°	19,45	60°	15,01
10°	18,86	65°	15,02
15°	18,28	70°	15,05
20°	17,72	75°	15,10
25°	17,17	80°	15,15
30°	16,64	85°	15,30
35°	16,18	90°	15,50
40°	15,81	95°	15,80
45°	15,54	100°	16,13
50°	15,36		

Demnach nimmt die Löslichkeit des normalen Calciumbutyrats bis gegen 60° ab, dann zu, um gegen 100° den gleichen Werth zu erreichen, wie bei 40°. Eine bei 9°, also derjenigen Temperatur, bei welcher die Löslichkeit am stärksten schwankt, ausgeführte Bestimmung der *Lösungswärme* ergab beim Auflösen von einerseits 12,398 g wasserhaltigem Salz in etwa 500 g Wasser, andererseits von 58,973 g einer bei 8,98° gesättigten Lösung des Salzes, welche eine der vorstehenden annähernd gleiche Menge wasserhaltigen Salzes enthielt, unter Berücksichtigung aller Correcturen, folgende Werthe:

Für Versuch 1. Molekulare Lösungswärme für $(C_4H_7CO_2)_2Ca$ $.H_2O = 232$ g in nH_2O, $n > 200$ . . . . = 8,3 cal.
Für Versuch 2. Molekulare Lösungswärme der gesättigten Lösung in $n'H_2O$, n' annähernd gleich n . . . . = 2,5 „

Differenz = 5,8 cal.

Dieser Werth repräsentirt die molekulare Lösungswärme bei der Sättigung; er ist positiv und die thermische Erscheinung entspricht einer Wärmeentwickelung. — Aehnliche Versuche wurden mit *Calciumisobutyrat* vorgenommen. Bei niederen Temperaturen krystallisirt das Salz in langen Prismen mit 5 Mol. Krystall-

[1]) JB. f. 1882, 831.

wasser, die leicht verwittern. Die Angabe von Grünzweig[1]), dafs 100 Thle Wasser von 18° etwa 36 Thle. des Salzes lösen, scheint demnach zu hoch gegriffen. Sie erhielten durch Erhitzen der wässerigen Lösung des Salzes auf 80° ein *zweites Hydrat* mit nur 1 Mol. Wasser; dasselbe bildet feine Blättchen, die dem gleich zusammengesetzten Salze der normalen Buttersäure ähnlich sind, nur sind diese Blättchen statt perlmutterartig einfarbig und verwittern bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft. Für die Löslichkeit wurden folgende Werthe ermittelt:

Temperatur	Gewicht des in 100 Thln. Wasser gelösten, anhydrischen Salzes	Temperatur	Gewicht des in 100 Thln. Wasser gelösten, anhydrischen Salzes
0°	20,34	55°	26,04
5°	20,70	60°	26,69
10°	21,09	65°	27,27
15°	21,51	70°	27,75
20°	21,96	75°	28,07
25°	22,45	80°	28,18
30°	22,97	85°	28,02
35°	23,52	90°	27,50
40°	24,11	95°	26,56
45°	24,73	100°	25,11
50°	25,38		

Demnach steigt die Löslichkeit des Salzes mit der Temperatur bis gegen 80° und fällt dann wieder bis zu 100°, wo sie den gleichen Werth wie bei etwa 50° erreicht. Das Löslichkeitsmaximum entspricht dem Punkte der Bildung eines neuen, krystallisirten Hydrats. Die *Lösungswärme* wurde wie oben bei 9° bestimmt, nur mit einer Quantität wasserhaltigen Salzes, welche der beim normalen Salze angewendeten Menge wasserfreien Salzes annähernd entsprach.

Molekulare Lösungswärme für $(C_4H_7CO_2)_2Ca.5H_2O = 304$ g
in nH_2O, $n > 200$ . . . . = 3,1 cal.
Molekulare Lösungswärme der gesättigten Salzlösung in $n'H_2O$,
n' annähernd = n . . . . = 2,5 „

Differenz = 0,6 cal.,

---

[1]) JB. f. 1871, 570.

welche Zahl die Lösungswärme des Isobutyrats bei der Sättigung ausdrückt. Es geht hieraus hervor, dafs das Salz, obwohl in der Wärme löslicher als in der Kälte, beim Lösen bis zur Sättigung Wärme entwickelt, was sich noch deutlicher bei Anwendung des wasserfreien Salzes hätte zeigen müssen. Chancel und Parmentier kommen auf Grund vorstehender Ergebnisse zu dem Schlufs, dafs der von H. Le Chatelier[1]) für die Beziehungen zwischen der wechselnden Löslichkeit verschiedener Körper und deren Lösungswärme bei Sättigung aufgestellte Näherungsausdruck $\frac{dx}{x} = \frac{k}{\delta} \Theta \frac{dt}{T^2}$ nicht für alle Fälle als gültig angesehen werden dürfe.

H. Le Chatelier[2]) bekämpfte diese Auffassung als durch die Versuche nicht gerechtfertigt; letztere ständen vielmehr hinsichtlich des *normalen Calciumbutyrats* mit der Theorie in Einklang, da hier bei gewöhnlicher Temperatur eine Verminderung der Löslichkeit einer positiven *Lösungswärme* entspreche; bezüglich des *isobuttersauren Calciums*, für welches, im Gegensatze zur Theorie, die Lösungswärme bei wachsender Löslichkeit noch positiv sein soll, entbehre der beobachtete Werth von 0,6 cal., als in die Grenzen der Versuchsfehler fallend, jeder Beweiskraft. Le Chatelier giebt dann ein anderes, vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung des Vorzeichens der Lösungswärme bei Sättigung an; zu diesem Zwecke giefst Derselbe unter näher beschriebenen Vorsichtsmafsregeln etwas Wasser auf überschüssiges, feuchtes Salz und beobachtet den Gang der Temperatur mit einem in die Mischung gesenkten, in hundertstel Grade getheilten Thermometer; für Calciumisobutyrat ergab sich während des Lösens eine Temperaturverminderung um 0,2°, woraus hervorgeht, dafs die Löslichkeit des Salzes dem aufgestellten Gesetze folgt. Andererseits wurden, um zu erproben, ob im Sinne des letzteren bei beiden Salzen die Lösungswärme eine, dem unterhalb 100° beobachteten Wechsel der Löslichkeit entsprechende Aenderung zeigt, Proben der Salze mit einem in zehntel Grade getheilten

[1]) JB. f. 1885, 85. — [2]) Compt. rend. 104, 679.

Thermometer in, zu einer feinen Spitze ausgezogene Reagensröhrchen und diese in siedendes Wasser gebracht. Nachdem Temperaturausgleich eingetreten, liefs Er durch die abgebrochene Spitze Wasser zum Salze aufsteigen; bei dem *isobuttersauren Calcium* stieg die Temperatur um 0,6°, beim *Orthobutyrat* fiel sie dagegen um 1,1°. Es geht hieraus hervor, dafs auch noch bei 100° die erwartete Beziehung zwischen dem Vorzeichen der Lösungswärme und der wechselnden Löslichkeit der Salze besteht. Schliefslich versuchte Er noch einen neuen Beweis für die Gültigkeit des von Ihm aufgestellten Gesetzes zu erbringen; nach diesem mufs jedem schroffen Wechsel im Werthe der Lösungswärme eine ebenso schroffe Abweichung in der Löslichkeitscurve entsprechen; dafs sich eine solche in der Curve des Calciumisobutyrats in der That zeigt, wiefs Er unter Benutzung der von Chancel und Parmentier (S. 1647) mitgetheilten, von Ihm aber umgerechneten Werthe für die Löslichkeit des Salzes nach. Trotzdem betrachtet Derselbe den von Ihm selbst aufgestellten Ausdruck nur als einen Näherungswerth.

E. Duvillier [1]) studirte die Einwirkung von *Triäthylamin* auf *α-Monobrombuttersäure*, welche, gleichgültig ob 1 Mol. der Säure auf 2 bis 3 Mol. der Base in möglichst concentrirter, wässeriger Lösung oder auf überschüssiges, vollständig trockenes Triäthylamin bei zwölfstündigem Erhitzen auf 100° im Druckrohr einwirkt, im Wesentlichen nach der Gleichung $CH_3-CH_2-CHBr-COOH + N(C_2H_5)_3 + H_2O = CH_3-CH_2-CH(OH)-COOH + N(C_2H_5)_3HBr$ verläuft; neben *α-Oxybuttersäure* entsteht auch etwas *Tetraäthylammoniumhydroxyd* und zweifellos eine geringe Menge *Crotonsäure*. Aus 100 g Brombuttersäure wurden etwa 70 g *α-oxyisobuttersaures Baryum* erhalten. Das scharfe Geräusch, welches α-Brombuttersäure beim Eintropfen in eine wässerige Monoäthylaminlösung verursacht, wurde bei dem Versuch nicht beobachtet. Das Reactionsgemisch wurde in der früher [2]) beschriebenen Weise verarbeitet, die vom Schwefelsilber abfiltrirte und eingeengte Flüssigkeit mit Aether behandelt, die in denselben übergegangene

[1]) Bull. soc. chim. [2] 48, 3. — [2]) JB. f. 1885, 1429.

Oxysäure in das in Alkohol fast unlösliche *Baryumsalz* und dieses in das *Zinksalz* übergeführt, welches in kleinen Warzen mit 2 Mol. Wasser krystallisirt und bei 100° wasserfrei wird. Das gesuchte Betaïn fand sich nicht, dagegen erhielt Derselbe [1]) bei der Einwirkung von *α-Brombuttersäureäther* (1 Mol.) auf überschüssiges *Trimethylamin* (1,5 Mol.) in alkoholischer Lösung eine neue Verbindung, das *Trimethyl-α-amidobutyrobetaïn*, $CH_3-CH_2-CHN(CH_3)_3-CO-O$. In der sich selbst überlassenen Mischung entstanden grofse Krystalle; die Reaction wurde nach einigen Tagen durch zwölfstündiges Erhitzen im Einschmelzrohre auf 100°, zu Ende geführt und das Product, wie früher [2]) angegeben, verarbeitet. Der nach der Behandlung mit Silberoxyd gewonnene, alkalisch reagirende Rückstand erstarrte bei genügender Concentration. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurden grofse, durchsichtige Krystalle erhalten, die bei 120° 1 Mol. Wasser verloren und getrocknet der Formel $C_7H_{15}NO_2$ entsprachen. Das Betaïn reagirt neutral, schmeckt bitter, löst sich äufserst leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, nicht in Aether. Die ursprünglichen, alkoholischen Mutterlaugen enthalten neben viel Betaïn nennenswerthe Mengen der Ammoniumbasen, die durch Fällen mit Platinchlorid und entsprechende Krystallisation als Chloroplatinate leicht abgeschieden werden können Das *Chloroplatinat* des *Trimethyl-α-amidobutyrobetaïns* krystallisirt in langgestreckten, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden, orangefarbenen Prismen, die eigenthümlich zugespitzt sind, so dafs sie stark verlängerten Octaëdern gleichen; dieselben lösen sich kaum in Alkohol und werden bei 100° wasserfrei. Das aus dem Chloroplatinat mittelst Schwefelwasserstoff abgeschiedene *salzsaure Betaïn* krystallisirt weder aus Wasser noch aus Alkohol. Das *Golddoppelsalz* bildet anfangs eine weifsgelbliche Emulsion; durch Schütteln können die Tröpfchen vereinigt werden, sie lösen sich beim Erhitzen und das beim Erkalten wieder abgeschiedene Oel erstarrt schliefslich zu blätterartigen Krystallen. Bei der Einwirkung von *Triäthyl-*

---

[1]) Compt. rend. **104**, 1520. — [2]) JB. f. 1885, 1429.

amin auf *Brombuttersäureäther* entstand als Hauptproduct *α-Oxybuttersäure*[1]); aus *Jodäthyl* und *α-Amidobuttersäure* bildet sich in Gegenwart von alkoholischem Kali wesentlich *Diäthylamidobuttersäure*[2]), aus *Triäthylamin* und *α-Brompropionsäureäther* eine kleine Menge *Triäthyl-α-amidopropiobetaïn*. Das *Chloroplatinat* dieser Base bildet orangegelbe, an der Luft verwitternde Nadeln oder Tafeln. Aus 200 g des Aethers wurden nur 2 g der Verbindung erhalten, als Hauptproduct entstand *Milchsäure* und daneben etwas Tetraäthylammoniumhydroxyd.

C. Willgerodt und F. Dürr[3]) haben festgestellt, dafs durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf festes *Acetonchloroform*[4]) bei Wasserbadwärme entstehen: *tertiäres Monochlorisobuttersäuretrichlorid*, *Acetonchloroformäther*, Phosphoroxychlorid und Salzsäure. Der Acetonchloroformäther, $C_8H_{12}Cl_6O$, der das *Dibutyllactinsäurehexachlorid*, $O[C(CH_3)_2(CCl_3)]_2$, repräsentirt, wird durch fractionirte Destillation des durch Wasser aus dem Reactionsproduct abgeschiedenen, über Chlorcalcium getrockneten Oels, und zwar aus dem bis zu 160° übergehenden Antheil desselben, gewonnen. Der Aether, welcher die Schleimhäute stark reizt, siedet gegen 156°; er erstarrt in einer gewöhnlichen Kältemischung nicht und kann deshalb vollständig von beigemengtem Tetrachlorid befreit werden; mit Wasserdämpfen ist er unzersetzt flüchtig, setzt sich mit Wasser erst bei hohen Temperaturen um und konnte bis jetzt durch Phosphorpentachlorid nicht in *tertiäres Chlorisobuttersäuretrichlorid*, $ClC(CH_3)_2CCl_3$, übergeführt werden. Diese Verbindung erhält man leicht rein durch Sublimation des abgeprefsten, aus Aether umkrystallisirten, bei der Destillation (s. o.) zwischen 160 bis 170° übergehenden, fast gänzlich erstarrenden Antheils. Es ist ein fast bei der gleichen Temperatur — etwa 167° — schmelzender und siedender Körper von heftigem Geruch, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Petroläther, überhaupt in allen organischen Lösungsmitteln, nicht in Wasser, und ist mit dessen Dämpfen ohne Veränderung leicht flüchtig.

---

[1]) s. o. — [2]) JB. f. 1885, 1429. — [3]) Ber. 1887, 539. — [4]) JB. f. 1883, 979.

Nach, durch D. Pavloff[1]) mitgetheilten Beobachtungen von P. Mélikoff liefert die aus *unterchloriger Säure* und *Crotonsäure* entstehende *Monochloroxybuttersäure* der Formel $CH_3-CH(OH)-CHCl-COOH$, beim Erhitzen mit Schwefelsäure *α-Monochlorcrotonsäure*, diese bei der Reduction mit Zink in saurer Lösung normale *Crotonsäure*. Salzsäure führt diese *Chloroxybuttersäure* in bei 69° schmelzende *α-β-Dichlorbuttersäure* über, welche in alkoholischer Lösung mit kaustischem Kali in *α-Monochlorcrotonsäure* (Schmelzpunkt 97 bis 98°) übergeht, die ihrerseits durch Salzsäure bei 100° in *α-β-Dichlorbuttersäure* verwandelt wird.

G. Körner und A. Menozzi[2]) haben einige neue Derivate der *Isobernsteinsäure*[3]) dargestellt. Das *Amid der α-Monoamidoïsobernsteinsäure*, $(CH_3)C(NH_2)(CONH_2)_2$, erhielten genannte Forscher auf folgende Weise. Sie erhitzten eine molekulare Mischung von *Brenztrauben-* und *Blausäure* (60- bis 70procentig) in Druckflaschen anfänglich auf 30 bis 40°, schliefslich auf etwa 70°, fügten zu dem erkalteten Reactionsproduct alkoholisches Ammoniak (2 Mol. auf 1 Mol. Brenztraubensäure) und erwärmten von Neuem drei bis vier Stunden lang unter allmählichem Steigern der Temperatur bis auf 70°. Die nach dem Erkalten in reichlicher Menge abgeschiedene krystallinische, von einer dicken, kaum gefärbten Flüssigkeit durchtränkte Masse lieferte, mit Alkokol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt, sehr schöne, farblose Tafeln mit rhombischer Basis. Bei Anwendung einer verdünnteren Blausäure ist die Ausbeute ziemlich gering. Mit Kali- oder Barythydrat entwickelt die Substanz lebhaft 2 Mol., mit Magnesiumoxyd gekocht, nur wenig Ammoniak; beim Kochen mit Silbernitrat findet nur langsame Reduction der Verbindung statt. Des Amid ist in weniger als 3 Thln. kochenden und in etwa 20 Thln. kalten Wassers löslich; verdünnter Alkohol nimmt in der Wärme eine reichliche Menge, in der Kälte wenig, absoluter Alkohol fast nichts davon auf; es schmilzt zwischen 200 bis 201° zu einer schwarzen Flüssigkeit. Seine wässerige Lösung

[1]) Bull. soc. chim. [2] 47, 166, 167. — [2]) Gazz. chim. ital. 17, 104, 425. — [3]) JB. f. 1885, 1315.

ist neutral; mit einem Ueberschufs von Mineralsäuren gekocht, liefert es das Ammoniumsalz der angewandten Säure, Kohlensäure und *α-Alanin* bezw. dessen Salze; beim Kochen mit Alkalien oder alkalischen Erden entstehen unter Ammoniakabgabe Salze der unten beschriebenen *α-Monoamidoïsobernsteinsäure*. Die Verbindung ist eine einsäurige Base und liefert mit Säuren gut krystallisirende Salze. Das *Chlorhydrat*, $C_4H_9N_3O_2 . HCl$, durch Auflösen des Amids in der molekularen Menge Salzsäure und Stehen über Schwefelsäure erhalten, bildet wohl entwickelte, lange, leicht in Wasser lösliche Prismen; viel Wasser bewirkt Dissociation des Salzes. Das *Sulfat*, $(C_4H_9N_3O_2)_2H_2SO_4 . 2H_2O$, erscheint in durchsichtigen, derben, luftbeständigen Krystallen, die ihren Wassergehalt nicht über Schwefelsäure, wohl aber zwischen 60 bis 70°, rasch und vollständig bei 100° verlieren. Das *Nitrat*, $C_4H_9N_3O_2 . HNO_3$, besteht aus grofsen, durchsichtigen, sehr löslichen, luftbeständigen Prismen. Aus dem Amid erhielten Genannte auf folgende Weise die *α-Monoamidoïsobernsteinsäure*; Sie kochten dasselbe am Rückflufskühler mit 1 Mol. Barythydrat, wobei sich unter reichlicher Ammoniakentwickelung die Wände des Kolbens mit einem aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlage bekleideten; als kein Ammoniak mehr entwickelt wurde, fällten Sie das Baryum genau mit Schwefelsäure aus; das stark saure Filtrat schied bei nicht zu grofser Verdünnung, schneller im Vacuum über Schwefelsäure, durchsichtige Prismen von α-Amidoïsobernsteinsäure ab. Dampft man die Flüssigkeit im Wasserbade ein, so entwickelt sie Kohlensäure, verliert nach und nach die saure Reaction, nimmt einen süfsen Geschmack an und läfst endlich Krystalle von α-Alanin fallen. Dieses wurde analysirt und lieferte wie das Kupfersalz, $(C_3H_6NO_2)_2Cu . H_2O$, die entsprechenden Werthe. Die wässerige, stark sauer reagirende Lösung der Säure zersetzt Carbonate heftig. Beim Kochen derselben entwickelt sich anfangs rasch, dann langsamer Kohlensäure; auch die Säure selbst zerfällt über 100° unter Kohlensäureabspaltung in *α-Alanin*, während sie unterhalb dieser Temperatur kaum eine Veränderung erleidet. Sie ist fast unlöslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser;

100 Thle. von letzterem lösen bei 16° 2,36 Thle. der Säure; dieselbe ist, wie die Asparaginsäure, entsprechend der Formel $C_4H_7NO_4 = (CH_3)C(NH_2)(COOH)_2$ zusammengesetzt. Die auch als *Isoasparaginsäure* zu bezeichnende α-Amidoïsobernsteinsäure ist optisch inactiv; sie verbindet sich sowohl mit Basen als auch mit Säuren zu meist gut krystallisirenden Salzen. Das *saure Ammoniumsalz*, $C_4H_7NO_4NH_3$, kann sowohl durch Sättigen der wässerigen Säurelösung mit Ammoniak, als auch aus dem Baryumsalz durch doppelte Umsetzung mit Ammoncarbonat dargestellt werden; in beiden Fällen mufs der Lösung während des Einengens auf dem Wasserbade von Zeit zu Zeit etwas Ammon oder Ammoncarbonat zugesetzt werden. Beim Abkühlen scheiden sich glasglänzende, gut entwickelte prismatische Nadeln des Salzes ab; dasselbe ist in heifsem Wasser äufserst, auch in kaltem sehr leicht löslich; es verliert über Schwefelsäure langsam Ammoniak. Das *saure Natriumsalz* wurde in zwei Modificationen mit verschiedenem Wassergehalt erhalten. Je nach Concentration und Temperatur entsteht die eine oder die andere der wasserhaltigen Verbindungen und zwar das *α-Salz*, $C_4H_6NO_4Na.H_2O$, aus concentrirter Lösung bei relativ hoher Temperatur (25 bis 30°); beim Verdunsten der mit Natron gesättigten Säurelösung bildet es lange, flache Nadeln; 100 Thle. Wasser von 13° lösen 26 Thle. des Salzes, in heifsem Wasser löst sich dasselbe äufserst leicht; das Krystallwasser entweicht über Schwefelsäure oder bei 100°. Aus verdünnteren, kälteren Lösungen krystallisirt, unter sonst gleichen Bedingungen, das *β-Salz*, $C_4H_6NO_4Na.4H_2O$, in grofsen, durchsichtigen Prismen, welche an der Luft und durch heifses Wasser in das in kaltem Wasser etwas löslichere α-Salz übergehen. Das *saure Kalisalz*, $C_4H_6NO_4K$, bildet aus wässeriger Lösung blumenkohlartige Warzen, aus verdünntem Alkohol kleine, seidenartige, nadelförmige Krystalle. Das *saure Calciumsalz*, $(C_4H_6NO_4)_2Ca.H_2O$, fällt langsam in kleinen, glänzenden Krystallen aus; es ist in Wasser, sowohl warmem als kaltem, nur wenig löslich; 100 Thle. nehmen bei 18° etwa 1,056 Thle. des Salzes auf; in siedendem Wasser ist dasselbe etwas leichter löslich. Das Krystallwasser entweicht noch nicht bei 130°. Das

beim Abkühlen der geeignet concentrirten Lösung sich ausscheidende *saure Baryumsalz*, $(C_4H_6NO_4)_2Ba . 2H_2O$, besteht aus kleinen, zu Flocken vereinigten Nadeln; 100 Thle. Wasser von 10° lösen 4,72 Thle.; das Krystallwasser entweicht langsam über Schwefelsäure, schnell bei 100°. Das *Magnesiumsalz*, kleine, weifse, mäfsig in Wasser lösliche Prismen darstellend, verliert von seinen 3 Mol. Krystallwasser zwei bei 100°, das dritte erst bei 130°. Diesem gleich ist das *Zinksalz* zusammengesetzt; es kommt aus der erkalteten wässerigen Lösung in kleinen, durchsichtigen Prismen, die bei 100° wasserfrei werden. Anhydrische, kleine, wenig in heifsem und noch schwieriger in kaltem Wasser lösliche Prismen bildet das *saure Cadmiumsalz*, $(C_4H_6NO_4)_2Cd$; 100 Thle. Wasser von 16,5° lösen davon 0,33 Thle. Das *Bleisalz*, $[(C_4H_6NO_4)_2Pb]_2 . 5H_2O$, fällt in Form eines aus feinen Nadeln bestehenden, voluminösen Niederschlages aus. Aus heifsem Wasser setzt sich dasselbe in gut ausgebildeten, feinen, seideglänzenden Nadeln ab; sein Krystallwasser entweicht bei 100°. Das *neutrale Kupfersalz*, $C_4H_5NO_4Cu . H_2O$, scheidet sich aus seiner, mittelst überschüssigen Kupfercarbonats bereiteten Lösung in sehr feinen, blauen, zu Warzen vereinigten Nadeln aus; bei 100° wird es wasserfrei. Ein *saures Kupfersalz*, $(C_4H_6NO_4)_2Cu . 5H_2O$, resultirt in Gestalt derber, tiefblauer Prismen, wenn die Lösung des neutralen Salzes nach Zusatz der entsprechenden Säuremenge im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet wird. Das Salz wird bei 100° wasserfrei. Das *saure Silbersalz*, $C_4H_6NO_4Ag$, durch Silbernitrat aus dem Ammonsalz als flockiger, weifser, mit kaltem Wasser auszuwaschender Niederschlag gefällt, ist in heifsem Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in weifsen, durch Wärme und Licht Schwärzung erleidenden Nadeln ab. Die ebenfalls charakteristischen Verbindungen, welche die neue Säure mit Mineralsäuren bildet, sind durch ihre Löslichkeit ausgezeichnet. Das in der Kälte bereitete *Chlorhydrat*, $C_4H_7NO_4 . HCl$, kommt aus der über Schwefelsäure eingeengten Lösung in grofsen, durchsichtigen Tafeln; es ist äufserst hygroskopisch und wird durch viel Wasser unter Abscheidung von α-Isoasparaginsäure zerlegt; das *Sulfat*,

$(C_4H_7NO_4)_2H_2SO_4$, krystallisirt in grofsen Prismen mit rhombischer Basis, ist hygroskopisch und enthält, über Schwefelsäure getrocknet, kein Krystallwasser. Die luftbeständigen, durchsichtigen, verlängerten Prismen des *Nitrats*, $C_4H_7NO_4 . HNO_3 . H_2O$, entlassen das Wasser schon zwischen 70 bis 80°. Sehr verschieden ist das Verhalten der neuen Säure, gegenüber dem der Asparaginsäure, beim Behandeln mit *Jodmethyl* in Gegenwart von Alkalien; aus jener entsteht ein hygroskopisches, wenig in kaltem, reichlich in heifsem Alkohol lösliches *jodhaltiges Kaliumsalz* der *trimethylirten Säure*, $C_4H_3N(CH_3)_3O_4K_2J . 7H_2O$, welches die Reactionen der Alkaloïde giebt. Chlorsilber führt dasselbe in die entsprechende *Chlorverbindung* über, aus der das *Golddoppelsalz*, $C_4H_5N(CH_3)_3ClO_4 . AuCl_3$, als gelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten wurde; aus Salzsäure bildet die Verbindung gelbe, mäfsig gut ausgebildete Prismen; sie ist das *Golddoppelsalz* des *Betaïns* der *α-Isoasparaginsäure.* Ein Versuch, aus dem Betaïn eine *Isofumarsäure*, $CH_2{=}C(COOH)_2$, darzustellen, blieb erfolglos. Der *Methyläther* der *α-Monoamidoisobernsteinsäure*, $C_4H_6NO_4CH_3$, aus dem oben beschriebenen Silbersalz und der äquivalenten Menge Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung bereitet und mit Methylalkohol vom Jodsilber getrennt, scheidet sich beim Abkühlen aus diesem Lösungsmittel in weifsen Nadeln, aus Wasser bei langsamer Verdunstung in durchsichtigen Prismen ab, löst sich fast nicht in Aether, wenig in wasserfreiem, wohl aber in verdünntem Methyl- und Aethylalkohol, leicht in Wasser. Es ist Denselben gelungen, aus dem oben beschriebenen Amid durch 8- bis 10stündiges Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 105° unter Druck die inactive *α-Monoamidosuccinaminsäure*, $(CH_3)C(NH_2, COOH, CONH_2)$, ein Isomeres des Asparagins, zu gewinnen; sie fällt nach dem Verjagen des Ammoniaks als krystallinisches, äufserst wenig in kaltem und nicht viel leichter in warmem Wasser lösliches Pulver; beim Abkühlen werden gut ausgebildete Krystalle mit hexagonaler Basis erhalten. Die wässerige Lösung des neuen Körpers reagirt schwach sauer, beim Kochen tritt, unter Abgabe von Kohlensäure und Ammoniak, allmählich Zersetzung ein, schliefslich wird

α-Alanin gebildet. Wie das Asparagin, vereinigt sich die Verbindung mit Säuren und mit Basen. Durch mäfsiges Erhitzen einer concentrirten Lösung von *Isoasparagin* mit Kupferoxydhydrat oder Kupfercarbonat entsteht das *Kupfersalz*, $(C_4H_7N_2O_3)_2Cu$, in kleinen, zarten, blauen, wenig in kaltem Wasser löslichen Tafeln.

Dieselben[1]) studirten das Verhalten des *Monobrombernsteinsäure-Aethyläthers* gegen Ammoniak; Sie fanden, dass die Einwirkung verschieden verläuft, je nachdem man in alkoholischer oder wässeriger Lösung, in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet. Eine Mischung von 1 Vol. des Esters mit 4 Vol. concentrirten, wässerigen Ammoniaks liefert, bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweiligem Schütteln im geschlossenen Rohre aufbewahrt, eine weifse Substanz, deren Menge während einiger Tage zunimmt. Der mit kaltem Wasser gewaschene Körper scheidet sich aus heifsem Wasser in weifsen, zu farnkrautartigen Gebilden vereinigten Nadeln ab; er erwies sich als *Fumaramid*[2]). Dieselbe Verbindung wurde auch bei der Einwirkung von 12procentigem, alkoholischem Ammoniak (40 g) auf den Ester (10 g) erhalten. Wird eine solche Mischung sofort fünf bis sechs Stunden lang auf 105 bis 110° erwärmt, so bemerkt man nach dem Erkalten neben einer halb durchsichtigen, eiweifsartigen, amorphen eine krystallinische Substanz; die alkoholisch-ammoniakalische Flüssigkeit wird abgegossen, die amorphe Substanz mittelst Wasser entfernt und der feste Rückstand aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so beim Abkühlen glänzende, in kaltem Wasser sehr wenig — 100 Thle. nehmen bei 21,5° 0,044 g auf —, in heifsem mäfsig, nicht in Alkohol und Aether lösliche Nadeln von der Zusammensetzung des *Fumaramids*, $C_4H_6N_2O_2$, mit dem sie *isomer* sind. Dieselben schwärzen sich beim Erhitzen auf 250°; beim Kochen mit wässerigem Barythydrat entweicht die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak (1 Mol.) und es entsteht *asparaginsaures Baryum*. Die daraus abgeschiedene Asparaginsäure ist

---

[1]) Gazz. chim. ital. 17, 171; Chem. Centr. 1887, 714 (Ausz.); Accad. dei Lincei Rendic. 3a, 365. — [2]) JB. f. 1885, 1035.

optisch inactiv und identisch mit der von Dessaignes[1]) und Pasteur[2]) dargestellten bezw. untersuchten Säure, sowie mit der von Piutti, welche letzterer Forscher durch Vermischen gleicher Theile der aus den zwei activen Asparaginen gewonnenen Säuren erhalten hat (s. S. 1662). Sie erklären die beschriebene, dem Fumaramid isomere Verbindung für das seither unbekannte *Asparaginsäureïmid*, [–CO–CN(NH_2)–CH_2–CO–]=NH. Bei mehrstündigem Erhitzen der Substanz mit wässerigem Ammoniak auf 100° unter Druck nimmt dieselbe die Elemente des Wassers auf und geht in inactives *Asparagin*, $C_4H_8N_2O_3 . H_2O$, über; dieses kann von einem gleichzeitig entstehenden Körper saurer Natur dadurch getrennt werden, dafs man die Flüssigkeit mit Alkohol bis zur Trübung versetzt, worauf das Asparagin nach einigen Tagen auskrystallisirt, oder indem man, was vorzuziehen ist, die saure Substanz aus wässeriger Lösung mit basisch-essigsaurem Blei fällt und das entbleite Filtrat einengt. — Nach G. La Valle sind die stark glänzenden, vollständig durchsichtigen, gröfseren oder kleineren, wohl ausgebildeten Krystalle Combinationen von (110), (021), (001). Einige sind nach einem Paar von (110) abgeplattet, in welchem Falle dieses nach den Seiten der Oberfläche gestreift oder tramoggiota erscheint, während das andere Paar stark glänzend, eben und den Flächen der anderen Formen ähnlich ist; andere Krystalle sind nach dem Pinakoïd (001) abgeplattet und erscheint dann dieses gestreift oder tramoggiota. Von Krystallen mit der oben erwähnten Combination hat Genannter 14, aber nur zwei der Combination (110), (021) beobachtet; aufserdem zeigten vier die linkshemiëdrische Form *k* ($1\bar{1}1$), ein einziger die rechtshemiëdrische *K* (111).

Behufs Darstellung der *Dianilidobernsteinsäure*, [–CH(NHC_6H_5)($COOC_2H_5$)]$_2$, kocht N. Lopatine[3]) 10 Thle. *Dibrombernsteinsäure-Aethyläther*, 20 Thle. Anilin und 40 Thle. 95 procentigen Alkohol 12 Stunden lang am Rückflufskühler, wäscht die gegen Ende der Reaction fest gewordene und erkaltete Masse mit kaltem

---

[1]) JB. f. 1850, 415. — [2]) JB. f. 1851, 177. — [3]) Compt. rend. 105, 230.

Alkohol und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Alkohol um. Beim Erkalten scheiden sich kleine, seidenartige, unter dem Mikroskop als lange, rhombische Prismen erscheinende Nadeln ab. Die Säure schmilzt unzersetzt bei 145°, ist selbst in siedendem Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in Alkohol und kochendem Benzol; mit Barythydratlösung erhitzt, zersetzt sie sich unter Entwickelung von Kohlensäure, mit Kali entsteht daraus ein krystallisirender, in Wasser und Alkohol löslicher Körper; auch durch Salzsäure bildet sich ein krystallisirendes Product.

Als N. Ossipoff[1]) das Verhalten der *Dibrombernsteinsäuren* zu den Phosphorsulfiden prüfte, fand Er, dafs weder aus der *Dibrom-* noch der *Isodibrombernsteinsäure* oder deren *Anhydrid* Thiophen bezw. ein Bromderivat desselben entsteht. Die im offenen Gefäfse bei 130° beginnende Reaction ist von Schwefel- und Bromwasserstoffentwickelung begleitet. Die Isodibrombernsteinsäure wird während der Reaction unter Verkohlung zersetzt. Die Dibrombernsteinsäure liefert, im Druckrohr auf 135° erhitzt, als Hauptproduct einen schwach sauren, bei 185° noch nicht schmelzenden, in höherer Temperatur unter Zersetzung sublimirenden Körper, der sich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether löst und in weifsen Warzen krystallisirt. Die Lösung seines krystallinischen *Natriumsalzes* fällt Silber-, Blei-, Kupfer-, Zink-, Calcium- und Baryumsalze. Das bei 100° getrocknete Bleisalz enthielt 57,55 Proc. Pb, 31,48 Proc. C und 4,49 Proc. H. Die Verbindung addirt in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur kein Brom; aus der *Isodibrombernsteinsäure* bildet sie sich nicht, letztere liefert sehr wenig eines nicht näher untersuchten Oels.

A. Piutti[2]) machte einige ergänzende Mittheilungen über das von Ihm[3]) dargestellte *rechtsdrehende, süfse Asparagin*. Grattarola[4]) fand die Krystallformen der neuen Verbindung, mit Ausnahme der Lage der hemiëdrischen Flächen, ganz identisch

---

[1]) Chem. Centr. 1887, 1249 (Ausz.). — [2]) Gazz. chim. ital. 17, 182; Accad. dei Lincei Rendic. 3, 344. — [3]) JB. f. 1886, 1343. — [4]) Atti della Società toscana di scienze.

mit denen des gewöhnlichen Asparagins; auch die optischen Verhältnisse, wie Brechungsindex, Lage der optischen Axen, sind dieselben. Die von Piutti aus beiden Asparaginen behufs Vergleichung dargestellten Derivate sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Gewöhnliches Asparagin, geschmacklos	Neues Asparagin, süfs	Darstellung
Asparagin	$[\alpha]_D = -5{,}43$ nach Becker[1]) $-5{,}30$	$[\alpha]_D = +5{,}41$	
Asparaginsäure	schwach sauer; rechtsdrehend	schwach sauer; linksdrehend	Mittelst Chlorwasserstoffsäure.
Aepfelsäure	schmilzt gegen 100°; linksdrehend	schmilzt gegen 100°; rechtsdrehend	Aus den Asparaginen mittelst salpetriger Säure.
Uramidosuccinamid: $CONH_2-(C_2H_3NHCONH_2)-COOH$	schmilzt gegen 157°; rechtsdrehend	schmilzt gegen 157°; linksdrehend	Aus den Asparaginen mit cyansaurem Kali.
Uramidobernsteinsäure	linksdrehend	rechtsdrehend	Aus Uramidosuccinamid mit Salzsäure oder durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf die Asparaginsäuren.
Urimidosuccinamid: $CONH_2$ – $C_2H_3NHCONH$ – CO (Ring)	inactiv	inactiv	Durch Schmelzen der Asparagine mit Harnstoff.
Urimidobernsteinsäure: $COOH$ – $C_2H_3NHCONH$ – CO (Ring)	inactiv	inactiv	Aus vorstehendem Imid mit Salzsäure oder Schmelzen der Asparaginsäuren mit Harnstoff oder aus Kaliumcyanat und inactiver Asparaginsäure.

Das süfse Asparagin verhält sich gegen Jodmethyl, Kali und Methylalkohol, wie das gewöhnliche Asparagin; es entsteht

[1]) JB. f. 1881, 142.

Fumaraminsäure, Tetramethylammoniumjodid, Jodkalium und Wasser. Beide Asparagine liefern beim Erhitzen auf 200° dieselben Zersetzungsproducte (Polyfumarimide?), bei mehrstündigem Erwärmen mit 2 Mol. Salzsäure (1,107) auf 170 bis 180° *inactive Asparaginsäure*, in höherer Temperatur oder bei längerer Einwirkung auch *Fumarsäure*. Die so erhaltene inactive Asparaginsäure ist identisch mit der von Dessaignes[1]) aus saurem äpfelsaurem Ammoniak bereiteten. Eine *inactive Asparaginsäure* erhält man auch durch langsames Verdunsten der wässerigen Lösungen gleicher Moleküle rechts- und linksdrehender Asparaginsäure. Dieselbe unterscheidet sich durch ihren krystallographischen Habitus von ihren Componenten und behält auch nach wiederholtem Umkrystallisiren ihre Inactivität. Sie ist in chemischer und physikalischer Hinsicht ebenfalls identisch mit der Säure von Dessaignes sowie der inactiven Säure, die bei der Einwirkung von Salzsäure auf die beiden Asparagine in höherer Temperatur entsteht. Piutti legt ihr die Bezeichnung *Asparacumsäure* bei. Während die beiden activen Asparaginsäuren auf diese Weise eine inactive Säure lieferten, konnte Er das gleiche Resultat nicht mit den beiden *Asparaginen* erzielen; gleiche Gewichtstheile derselben, in Wasser gelöst, lieferten zwar eine inactive Lösung, diese schied jedoch beim Verdunsten das Asparagin wieder in beiden Modificationen ab; Piutti glaubt aus diesem Grunde, dafs die beiden Asparagine eine verschiedene chemische Constitution besitzen müssen, wofür auch die Verschiedenheit im Geschmack spreche.

Derselbe[2]) berichtete über die wechselseitige Umwandlung der *beiden optisch activen Asparagine*. Als Er *inactive Asparaginsäure* (200 g) mittelst des Salzsäureverfahrens esterificirte und das möglichst von Säuren befreite Gemisch der entstandenen neutralen und sauren Ester der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak unterwarf, erhielt Er als Hauptproduct ein wenig in Alkohol, äufserst leicht in Wasser lösliches Oel. Die wässerige

---

[1]) JB. f. 1850, 415. — [2]) Gazz. chim. ital. 17, 126; Ann. chim. farm. [4] 5, 129.

Lösung desselben lieferte, mit dem gleichen Volum Alkohol gemischt, bei heftigem Schütteln nach und nach eine krystallinische Ausscheidung. Diese wurde in dem 20fachen Gewicht kalten Wassers gelöst und wurden die bei langsamer Verdunstung erzielten Krystalle mechanisch getrennt. Sie bestanden aus Formen des *rechts*- und *linksdrehenden Asparagins*, mit den Eigenschaften der natürlich vorkommenden activen Asparagine; die Rechts-Modification besafs auch den süfsen Geschmack. Die Ausbeute an beiden, annähernd in gleichem Verhältnifs vorhandenen Formen betrug zusammen 24 g, was sich dadurch erklärt, dafs nur der Asparaginsäure-Monoäthyläther zur Asparaginbildung beiträgt. Piutti bemühte sich, die Ausbeute durch Auffindung eines zur Trennung des neutralen und sauren Esters geeigneten Verfahrens zu erhöhen. Man erhält den reinen *Asparaginsäure-Monoäthyläther* durch Fällen des mit Ammoniak neutralisirten Esterificationsgemisches mit essigsaurem Kupfer und Zersetzen des aus blauen Nädelchen bestehenden Niederschlages durch Schwefelwasserstoff. Der *Monoäthyläther* bildet aus Alkohol rein weifse, perlmutterglänzende, gegen 200° unter Zersetzung schmelzende Blättchen; seine wässerige Lösung ist inactiv. Mit gesättigtem, absolut alkoholischem Ammoniak liefert er schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter bei acht- bis zehnstündigem Erwärmen auf 100° *beide* active Asparagine im krystallinischen Zustande. Die Versuche beweisen, dafs bei der Esterification keine Spaltung der inactiven Asparaginsäure eintritt und dafs die Bildung activer Producte erst während der Amidirung des inactiven Esters stattfindet. Die durch Vereinigung von rechts- und linksdrehender Asparaginsäure gebildete *Asparacumsäure* [1]), sowie die aus saurem, äpfelsaurem Ammoniak entstehende inactive Asparaginsäure von Dessaignes liefern denselben inactiven Monoäthyläther, der durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak *beide* active Asparagine in annähernd gleicher Menge giebt. Die Uebereinstimmung der mit den drei inactiven Asparaginsäuren erzielten Resultate führt Piutti zu dem Schlusse, dafs diese alle drei

---

[1]) Vgl. vorstehende Abhandlung.

die Constitution der Asparacumsäure besitzen, d. h. aus gepaarten Molekülen der activen Asparaginsäuren bestehen, welche Annahme durch die von Grattarola vorgenommene *krystallographische* Vergleichung der drei Säuren bestätigt wurde; Derselbe folgert ferner daraus, dafs die beiden *activen* Säuren dadurch *inactiv* werden, dafs die Hälfte einer jeden in die Säure mit entgegengesetzter Drehung übergeht. Die Richtigkeit Seiner Voraussetzung, die aus süfsem, *rechtsdrehendem Asparagin* bereitete *inactive Säure* werde durch Esterification und Amidirung theilweise gewöhnliches *linksdrehendes Asparagin* liefern, welches nach der angegebenen Methode von Neuem eine gewisse Menge rechtsdrehenden Asparagins gäbe und so fort, wurde durch einen Versuch bestätigt. Der aus süfsem Asparagin erhaltene *inactive Asparaginsäure-Monoäthyläther* konnte in beide active *Asparagine* umgewandelt werden, von welchen sich das *linksdrehende* als identisch mit dem natürlich vorkommenden erwies. Ein Ferment wirkt bei diesen Umwandlungen nicht mit.

Lasser-Cohn[1]) berichtete über einige Versuche mit *Natrium-* und *Kaliumweinsäureäther*. Das schon von Perkin[2]) dargestellte, nicht näher untersuchte *Natriumderivat*, $C_8H_{13}O_6Na$, erhielt Er durch Auflösen der berechneten Menge Natrium in mit etwa dem sechsfachen Gewicht Benzol verdünntem *Weinsäure-Aethyläther*, nach dem Abdestilliren des Benzols als leichtes, schwach gelbes, wenn benzolfrei, ziemlich luftbeständiges Pulver; rein weifs wird die Verbindung nach dem Conrad-Limpach'schen[3]) Verfahren durch Versetzen der ätherischen Lösung des Aethers mit der berechneten Menge Natriumalkoholat und Zufügen von wenig Wasser zur entstandenen seifenähnlichen Masse gewonnen. Aetherische *Jodlösung* verändert weder bei monatelanger Einwirkung, noch beim Erwärmen die feste, oder mit Benzol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff übergossene Natriumverbindung; *Brom* regenerirt Weinsäureäther, *Jodmethyl* oder *Bromäthyl* setzen sich mit Natriumweinsäureäther nicht um; Lasser-Cohn hält deshalb die Perkin'sche, nicht bestimmt als *Aethylweinsäure-Aethyl-*

[1]) Ber. 1887, 2003. — [2]) Vgl. die JB. f. 1867, 463 citirte Abhandlung. — [3]) JB. f. 1878, 706.

äther angesprochene Verbindung für durch Feuchtigkeit zurückgebildeten Weinsäureäther. Der nach der Conrad-Limpach'schen Methode (l. c.) bereitete, leichter zerfliefsliche *Kaliumweinsäure-Aethyläther* (97 g aus 150 g Weinsäureäther) ist im festen Zustande nicht reactionsfähiger. Ein Versuch, in Benzol gelöstes Jod mit, in dem 15 fachen Gewicht Benzol gelöstem Natriumweinsäureäther umzusetzen, lieferte nur *Jodoform*. Eine aus dem Natriumderivat mit Silbernitrat erhaltene weifse *Silberverbindung* zerfällt auch beim Aufbewahren im Dunkeln sehr bald von selbst. *Dinatrium-* beziehungsweise *Dikaliumweinsäureäther* sind leichte, schwach röthliche, an der Luft sehr zerfliefsliche, zu Umsetzungen ebenfalls wenig geeignete Pulver.

W. H. Perkin[1]) verglich *Wein-* und *Traubensäure*, sowie einige Derivate beider. Für die Dichtigkeit vergleichbarer Lösungen der Säuren, enthaltend 1 Mol. Wein- beziehungsweise 1 Mol. wasserfreier Traubensäure auf 100 Mol. Wasser oder 1 Mol. krystallisirter Traubensäure auf 99 Mol. Wasser = 8,333 Proc. $C_4H_6O_6$, fand Derselbe folgende Mittelwerthe: Traubensäure, wasserfrei $\frac{15^0}{15^0}$ 1,03712, Weinsäure 1,03703 (Differenz 0,00009), krystallisirte Traubensäure 1,03716. Um das Vorhandensein des, trotz möglichsten Ausschlusses aller Fehlerquellen immer beobachteten, fast = 0 zu setzenden Unterschiedes sicher nachzuweisen, bereitete Er später eine heifse, 25 procentige Lösung wasserfreier Traubensäure und verglich deren Dichte mit der einer Weinsäurelösung von gleichem Gehalt, ehe die Traubensäure auskrystallisiren konnte; bei $\frac{15,3^0}{15^0}$ war das specifische Gewicht der Traubensäurelösung um 1,12398 — 1,12346 = 0,00052 höher; obwohl eine übersättigte Traubensäurelösung kaum wie es hier der Fall, einer ungesättigten Weinsäurelösung gegenüber gestellt werden kann, lag die beobachtete Differenz in der gleichen Richtung wie bei den verdünnten Lösungen. Das *specifische Gewicht* der festen, pulverisirten Säuren (etwa 21 g), unter Anwendung von Toluol

[1]) Chem. Soc. J. 51, 362.

(beide luftfrei) bestimmt, fand Er bei wieder umkrystallisirter Traubensäure, $C_4H_6O_6 . H_2O$, $d \frac{7^0}{4^0} = 1,6873$, bei wasserfreier zu 1,7782, bei krystallisirter Weinsäure zu 1,7594 (Differenz 0,0188). 25 Proc. dieses Unterschiedes sind = 0,0047 und 8,33 Proc. = 0,00155, Werthe, welche im Vergleich zu den gefundenen Unterschieden zwischen den Dichten der Lösungen beider Säuren (s. o.) sehr grofs sind. Durch Umkrystallisiren wasserhaltiger Traubensäure aus absolutem Alkohol erhielt Perkin kleine, durchsichtige Krystalle, die sich von solchen der Weinsäure durch ihre weit geringere Löslichkeit in Alkohol unterschieden, bei 100° nichts an Gewicht verloren und durchsichtig blieben; Er schliefst daraus, dafs die wasserfreie Verbindung ein besonderer Körper und das Molekül Wasser wirkliches Krystallwasser sei. Pickering hat auf Seine Veranlassung die *Lösungswärme* beider Säuren bestimmt; Er fand für Rechtsweinsäure — 3454, für wasserfreie Traubensäure — 5675, für wasserhaltige — 7065 cal., bei einer Anfangstemperatur von 8,77 ± 0,04°. Berthelot und Jungfleisch[1]) erhielten dagegen (bei 10°) — 3270, — 5240 und — 6900 cal., Thomsen[2]) für Weinsäure — 3596 cal. (bei 19,6°). Pickering knüpft an Seine Resultate folgende Erwägungen: Die Lösungswärme der wasserhaltigen Traubensäure, corrigirt um die Schmelzungswärme des in ihr enthaltenen Wassers (1501 cal.), ist — 5564 cal.; der Unterschied zwischen diesem Werth und der Lösungswärme der wasserfreien Säure giebt die *Verbindungswärme* der letzteren mit ihrem Wasser, d. i. einen negativen Werth von — 111 cal. Berthelot fand hierfür + 68 cal. Diese Zahl bezieht sich nur auf die Verbindungswärme der Substanzen im festen Zustande und ist unabhängig von einer Zersetzung, welche sie beim Lösen erleiden, vorausgesetzt, dafs die wasserfreien und wasserhaltigen Säuren identische Lösungen geben, was kaum zu bezweifeln ist. Es scheint sehr unwahrscheinlich, dafs die Verbindungswärme eines Salzes mit seinem Wasser eine negative Gröfse oder Null

[1]) JB. f. 1874, 82. — [2]) JB. f. 1873, 69.

sein sollte, da nur ein einziger, noch zweifelhafter derartiger Fall bekannt ist; wahrscheinlich ist der negative Werth nur ein scheinbarer und nicht wirklicher. Man kann annehmen, die wasserhaltige Säure enthalte kein wirkliches Krystallwasser, sondern nur die Elemente des Wassers, $H_2 + O$, als Theil ihres Moleküls; dieser Annahme steht jedoch das Verhalten der Säure entgegen, besonders da das Molekularvolum des Wassers nach den Perkin'schen Versuchen 16,8 ist, ein Betrag, der kleiner ist, als der Werth für $H_2 + O$ (18,8), aber ähnlich demjenigen, welchen man für das Krystallwasser in schwach hydratisirten Salzen gefunden hat. Die wahrscheinlichere Erklärung scheint Ihm die, dafs die wasserhaltige Säure nicht das Hydrat der wasserfreien ist, sondern dafs erstere beim Verlust ihres Wassers einen Rest hinterläfst, in welchem sich die constituirenden Bestandtheile in engerer Beziehung zu einander befinden, so dafs der wasserfreie Körper in seiner Constitution von dem wasserhaltigen verschieden ist. Die oben erwähnten — 111 cal. würden dann die Verbindungswärme des Wassers darstellen, minus derjenigen Wärmemenge, welche auf Rechnung der, die Wasseraufnahme begleitenden Structurveränderung zu setzen wäre. — Perkin stellte mittelst des Salzsäureverfahrens, welches vor der Schwefelsäuremethode den Vorzug verdient, auch *Wein-*[1]) und *Traubensäure-Aethyläther* dar und fractionirte dieselben drei- bis viermal unter vermindertem Druck. Beide sieden fast constant zwischen 232 bis 233° (corr., Druck 197 mm). Für das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ des *Weinsäureäthers*, von Aimé Pictet[1]) bei 20° zu 7,659 bestimmt, fand Er folgende Werthe:

t	α ($l = 200$ mm)	$[\alpha]_D$
12°	+ 17,5	+ 7,220
14°	18,1	7,481
16°	18,56	7,658
18°	18,97	7,807
20°	19,30	8,017

das specifische Gewicht ist bei 15° = 1,2097, bei 25° = 1,2019, dasjenige des *Traubensäureäthers* um 0,0001 beziehungsweise

[1]) JB. f. 1882, 854.

0,0002 höher, alle Werthe bezogen auf Wasser gleicher Temperatur. Das specifisch-magnetische Drehungsvermögen des *Weinsäureäthers* bestimmte Er bei 14,8° zu 0,9266, das molekulare Drehungsvermögen zu 8,766; das des *Traubensäureäthers* beträgt bei 15,5° 0,9248 beziehungsweise 8,759 im Mittel. Beide Aether stimmen somit hinsichtlich der Siedepunkte, des specifischen Gewichtes und der magnetischen Drehung vollkommen überein; auch die beobachtete magnetische Circularpolarisation stimmt sehr gut mit der berechneten: Bernsteinsäureäther (8,380) + O_2(0,389) = 8,769. Sowohl das *Silbersalz* der *Wein-* als auch das der *Traubensäure* entspricht lufttrocken der Formel $C_4H_4O_6Ag_2$. Aus 24 Stunden gestandenen Mutterlaugen von, aus ziemlich concentrirten Weinsäure- und Silbernitratlösungen bereitetem weinsaurem Silber erhielt Perkin grofse, prächtig glänzende Krystalle eines wasserhaltigen, *sauren Silbersalzes*, $C_4H_5O_6Ag.H_2O$, welche bei 100° das Wasser verloren. Nach Haushofer sind die prismatischen, gewöhnlich in der Richtung des Orthopinakoïds entwickelten Krystalle mit den Combinationen ∞ P̶ ∞ (100), ∞P(110), 0P(001), P̶ ∞ (011), ∞ P̶ ∞ (010), P̶ ∞ ($10\bar{1}$) monoklin; $a:b:c$ = 0,7205:1:0,8685 (β = 70°.10′). Beim Erhitzen mit Wasser geht das Salz, indem es undurchsichtig wird, in gewöhnliches Silbertartrat über; beim Kochen mit einer starken Weinsäurelösung löst es sich, beim Erkalten erscheint ein weifser, später in kleine Krystalle des obigen sauren Tartrates übergehender Niederschlag. Ein viel weniger in Wasser lösliches und kleinere Krystalle bildendes *saures Silbersalz* der *Traubensäure* scheint in ähnlicher Weise wie bei der Weinsäure zu entstehen, es konnte aber nicht frei von neutralem Salz erhalten werden. Die Siedepunkte der ebenfalls zum Vergleich herangezogenen *Diacetylwein-* und *Diacetyltraubensäure-Aethyläther* fand Perkin, unter 100mm Druck, übereinstimmend zu 229 bis 230°. Der *Diacetyltraubensäure-Aethyläther* krystallisirt aus leichtem Petroleumäther in gut ausgebildeten, nach Haushöfer triklinen, farblosen, nicht durchsichtigen dicken Tafeln oder Platten, welche wahrscheinlich eine Combination dreier Flächenpaare (100), (010)

und (001), parallel den Axenebenen mit einer Hemipyramide (110), sind.

R. Engel[1]) zeigte, dafs *Maleïn-* und *Fumarsäure* durch Anlagerung der Elemente des Ammoniaks direct in *Asparaginsäure* übergeführt werden können, ohne dafs Fumarimid als Zwischenproduct entstände. Es genügt, eine der beiden Säuren mit überschüssigem, wässerigem oder alkoholischem Ammoniak 20 Stunden lang auf 140 bis 150° im Einschmelzrohre zu erhitzen, das Product einzuengen, den Rückstand mit wenig Wasser zu lösen und etwas Salzsäure zuzufügen. Die sich nach einigen Stunden an den Wänden des Gefäfses ablagernden weifsen Krystalle trennt man von der Mutterlauge, versetzt diese wieder mit Salzsäure und fährt in dieser Weise so lange fort, als sich noch Krystalle bilden, welche man aus möglichst wenig Wasser umkrystallisirt. Fumar- und Maleïnsäure geben das gleiche Product von der Zusammensetzung der Asparaginsäure. Dasselbe verliert bei 100° kein Wasser, entwickelt beim Erhitzen mit Alkali auf 100° kein Ammoniak, wohl aber beim Glühen mit Natronkalk; ein Tropfen einer heifs gesättigten Lösung giebt beim Erstarren mikroskopische Prismen mit rhombischer Basis; manchmal haben die verlängerten Krystalle ein wetzsteinartiges Aussehen und sind dann sternförmig gruppirt; Asparaginsäure aus Asparagin erscheint dagegen unter dem Mikroskop in sehr dünnen, rechtwinkeligen, an den Winkeln abgestumpften Tafeln. Während die Asparaginsäure Engel's demnach in der Krystallform der activen Säure nicht, wohl aber der inactiven Dessaigne'schen Säure gleicht, ist sie wie diese optisch inactiv. Die Ausbeute beträgt 30 bis 35 Proc. der theoretischen. Beim Erhitzen activer Asparaginsäure mit überschüssigem, wässerigem Ammoniak unter den oben angegebenen Bedingungen wird etwa $^1/_3$ als inactive Säure zurückgewonnen, ferner verwandelt sich die active Säure auch durch Erhitzen mit Wasser auf 140 bis 150° in inactive Säure; die die letztere enthaltende Lösung entwickelt selbst in der Kälte mit Alkalien Ammoniak, was auf theilweise Zersetzung der Asparaginsäure im

[1]) Compt. rend. 104, 1805; Bull. soc. chim. [2] 48, 97.

Sinne der Gleichung $COOH-CH_2-CHNH_2-COOH + H_2O = NH_3 + COOH-CH_2-CH(OH)-COOH$ schliefsen läfst. Die Menge der bei 20stündigem Erhitzen mit Wasser auf 140 bis 150° zersetzten Säure steigt bis zu 60 und 70 Proc.; die geringe Ausbeute an Asparagin bei obigem Verfahren erklärt sich aus diesem Umstande leicht.

H. B. Hill und A. W. Palmer[1]) haben die früher von dem Einen von Ihnen in Gemeinschaft mit O. Jackson begonnenen Studien über die Zersetzung der *Mucobromsäure*, $C_4H_2Br_2O_3$ (Dibrommaleïnsäure-Halbaldehyd), durch *Barythydrat*[2]) wieder aufgenommen. Sie fanden, dass man sich zur Darstellung der beim Auflösen der Mucobromsäure in Alkalihydroxyden immer entstehenden *Säure* des Baryumhydroxyds bedienen mufs und die Ausbeute selbst dann noch hauptsächlich von den Reactionsbedingungen abhängt. Am besten ist dieselbe, wenn die Mucobromsäure in 30 Thln. kalten Wassers suspendirt, mit Eis gut gekühlt und unter beständigem Schütteln fein gepulvertes Barythydrat von bekanntem Gehalt zugefügt wird. Nach eingetretener Neutralisation darf mit dem Eintragen kleiner Portionen erst nach dem fast gänzlichen Verschwinden der wieder aufgetretenen, alkalischen Reaction fortgefahren werden. Ist diese bleibend geworden, was gewöhnlich nach Zusatz der, der Gleichung $2\,C_4H_2Br_2O_3 + 3\,Ba(OH)_2 = 2\,C_4HBrO_4Ba + BaBr_2 + 4\,H_2O$ entsprechenden Barytmenge der Fall, so versetzt man die mit Kohlensäure behandelte, filtrirte Flüssigkeit mit dem gleichen Volum Alkohol und reinigt das in feinen, flachen, spitzen Nadeln ausgefallene Baryumsalz durch Lösen in Wasser und Wiederfällen mit Alkohol. Bei sorgfältiger Arbeit beträgt die Ausbeute 60 Proc. der Theorie. Die Gewinnung der freien Säure, welche beim Eindunsten ihrer Lösung, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, Zersetzung erleidet, wurde schon beschrieben[3]). Die *Säure* $C_4H_3BrO_4$ ist äufserst löslich in Wasser, fast unlöslich in Chloroform, Ben-

---

[1]) Am. Chem. J. 9, 147. — [2]) JB. f. 1878, 709; f. 1884, 1134. — [3]) JB. f. 1884, 1134, woselbst sich irrthümlich die Formel $C_4H_4BrO_4$ vorfindet.

zol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff. Obwohl der Schmelzpunkt wieder bei 111 bis 112° beobachtet wurde, mag derselbe bei ganz reiner Säure etwas höher liegen. Mit Eisenchlorid giebt dieselbe eine intensiv granatrothe, selbst in grofser Verdünnung sichtbare Färbung, mit Baryumacetat in concentrirter, wässeriger Lösung eine stark krystallinische Fällung. Durch Einwirkung von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure oder von Phosphorpentabromid konnten bestimmte Producte nicht erhalten werden. Das *Baryumsalz*, $C_4HBrO_4Ba . 2H_2O$, ist in kaltem und auch heifsem Wasser ziemlich wenig löslich; beim Kochen seiner wässerigen Lösung zersetzt es sich, wie das Kaliumsalz (s. u.), schnell, langsamer beim Stehen der kalten Lösung. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung scheidet im Vacuum über Schwefelsäure lange, glänzende, sechsseitige Prismen mit senkrechten Endflächen ab. Das lufttrockene Salz verliert über Schwefelsäure oder bei 100° etwas mehr als 1 Mol. Krystallwasser; das 2te Mol. entweicht zwischen 105 bis 115° unter Bräunung und Bildung von Brombaryum. Ein *saures Baryumsalz* konnte nicht erhalten werden. Das früher beschriebene *Kaliumsalz* bräunt sich bei 70° etwas, verliert aber erst bei 100°, nicht über Schwefelsäure an Gewicht. Das *Silbersalz*, $C_4HBrO_4Ag_2$, fällt beim Versetzen einer überschüssigen Silbernitratlösung mit einer verdünnten Lösung des Baryumsalzes; fügt man zu einer Lösung der freien Säure oder eines Salzes Silbernitrat, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag; beim Erwärmen desselben mit Wasser findet Abscheidung von Bromsilber, dann Reduction statt; in schwach ammoniakalischer Lösung erwärmt, schwärzt er sich sofort. Das trockene Salz explodirt beim Erhitzen oder Befeuchten mit concentrirter Salpetersäure. Das mittelst Bleinitrat aus dem Baryumsalze in Form eines schweren, gelben, halbkrystallinischen Niederschlages gefällte *Bleisalz* hat annähernd die Zusammensetzung C_4HBrO_4Pb. Aus dem Silbersalz kann leicht der *Dimethyläther*, $C_4HBrO_4(CH_3)_2$, gewonnen werden. Fügt man zu dem Salze langsam Jodmethyl, so führt die heftige Wärmeentwickelung zu starken, selbst gefährlichen Explosionen; man trägt deshalb kleine Portionen des Silbersalzes in überschüssiges Jodmethyl oder suspendirt das Salz vor Einwirkung

des letzteren in trockenem Aether. Das Reactionsproduct ist eine klebrige, dicke, selbst im Vacuum nicht ohne Zersetzung verdampfbare Flüssigkeit. Der Aethyläther wurde nicht ganz rein erhalten. Bei langsamem Zusammenbringen des trockenen Silbersalzes mit überschüssigem Aethyljodid, kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade nach Ablauf der ersten Reaction und Ausziehen des Productes mit gewöhnlichem, nicht wasserfreiem Aether hinterläſst dieser nach freiwilliger Verdunstung einen Syrup, aus dem sich durchsichtige, schief abgestumpfte Prismen des *Monoäthyläthers*, $C_4H_2BrO_4 . C_2H_5$, absetzen, die nach dem Abpressen aus siedendem Benzol umkrystallirt werden. Dieselben lösen sich mit saurer Reaction sehr leicht in Wasser; die Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv roth; die Verbindung wird auch von Alkohol, Aether, Chloroform und heiſsem Benzol, weniger gut von Ligroïn oder Schwefelkohlenstoff aufgenommen; sie schmilzt zwischen 88 und 89°. Die zum Sieden erhitzte Lösung des Baryumsalzes der Säure nimmt saure Reaction an, wird trübe und scheidet *saures Baryumoxalat* ab. Selbst bei langem Kochen bleibt die Zersetzung unvollständig, dieselbe wird jedoch leicht in alkalischer Lösung vollendet. In der Kälte scheint Barythydrat nicht auf die Säure einzuwirken; beim Erhitzen fallen *Baryumoxalat* und -carbonat, in der Lösung finden sich Brombaryum und *Baryumformiat*, auſserdem in kleiner Menge ein nicht näher untersuchtes, amorphes Baryumsalz. Die gleichen Producte werden erhalten beim Kochen einer Lösung des Baryumsalzes der Säure mit Baryumcarbonat. Die gebräuchlichen Oxydationsmittel oxydiren die Säure zu *Oxalsäure*; Bromwasser, langsam einer wässerigen Lösung der Säure oder besser einer verdünnten Lösung des Baryumsalzes zugefügt, erzeugt Oxalsäure bezw. saures Baryumoxalat und *Bromalhydrat*. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung $C_4H_3BrO_4 + 2Br_2 + H_2O = C_2HBr_3O + C_2H_2O_4 + 2HBr$. Das flockige, bei der Einwirkung von *Phenylhydrazin* auch in verdünnter Lösung entstehende Product färbt sich schnell braun; auch das *Hydroxylaminderivat* konnte nicht in zur Analyse geeignetem Zustande erhalten werden. *Primäre aromatische Amine* geben in neutraler oder saurer Lösung sehr leicht schöne, kry-

stallinische Producte, z. B. *Anilin*, *p-Monobromanilin*, *p-* und *m-Mononitroanilin*, *o-* und *p-Toluidin*, ebenso *Harnstoff*. Versetzt man eine verdünnte Lösung der Oxysäure mit *salzsaurem Anilin*, so wird sie gelb, und es scheiden sich feine, verfilzte, schwach gelbe Nadeln ab; dieselben entstehen auch in Gegenwart geringer Mengen freier Salzsäure; man kann deshalb auch das Baryumsalz in wenig überschüssiger, verdünnter Salzsäure lösen und demselben 1 Mol. Anilin in salzsaurer Lösung zufügen. Das nach der Gleichung $C_4H_3BrO_4 + C_6H_5NH_2 = C_4H_3BrO_3 . C_6H_5N + H_2O$ sodann entstehende Product, die *Anilsäure* $C_{10}H_8BrNO_3$, krystallisirt man zur Reinigung aus heifsem Wasser um. Lufttrocken enthält die Verbindung 1 Mol. Wasser, welches sie schnell über Schwefelsäure oder bei 70° verliert, bei 100° scheint langsam Zersetzung einzutreten; mit dem Entweichen des Krystallwassers geht die Färbung in lebhaftes Gelb über. Die neue Säure krystallisirt aus Wasser in feinen, blafsgelben Nadeln, welche wenig in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, sowie in kaltem, leichter in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, heifsem Chloroform oder Benzol löslich sind; aus Chloroform krystallisirt sie in compacten, kleinen, zwischen 131 und 132° unter Zersetzung schmelzenden, schiefen Prismen; längeres Erhitzen der wässerigen Lösung bewirkt Zersetzung. Aus ihren Lösungen in Alkalicarbonaten kann die Säure unverändert gefällt werden; mit Schwermetallsalzen entstehen lebhaft gelbe, unlösliche Salze, mit Eisenchlorid bildet sich ein tiefbrauner Niederschlag, beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien Anilin. 1 Mol. Barythydrat neutralisirt 2 Mol. der Säure, auch *Salze* mit 2 Atomen *Silber* oder *Kalium* konnten dargestellt werden. Durch Einwirkung von Baryumcarbonat auf die in Wasser suspendirte Säure entsteht ein in kaltem und heifsem Wasser wenig lösliches Salz. Beim Eindampfen der Lösung scheiden sich gelbe Nadeln ab und tritt bald Zersetzung ein; *Baryumacetat* bewirkt in der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure eine amorphe, flockige Fällung, welche sich beim Erhitzen löst; es erscheint statt ihrer sofort ein deutlich krystallinischer, hellgelber Niederschlag, dann fallen beim Erkalten verfilzte Nadeln des sauren *Baryumsalzes*,

$[(C_{10}H_7BrNO_3)_2Ba]_2 . H_2O$, aus; das lufttrockene Salz verliert das Wasser bei 100°. Der blaſsgelbe, gelatinöse Niederschlag, welcher auf Zusatz von Silbernitrat zu einer wässerigen Lösung der freien Säure fällt, scheint aus einem *sauren Silbersalz* zu bestehen; die in 2 Aeq. Ammoniumhydroxyd gelöste Säure giebt mit überschüssigem Silbernitrat einen lebhaft orangegelben, dicht und halb krystallinisch werdenden Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_6BrNO_3Ag_2$ entspricht; beim Erwärmen der schwach ammoniakalischen Lösung tritt nicht sofort Reduction ein. Aus der absolut ätherischen Lösung der Säure fällt alkoholisches Kali ein hellgelbes *Kaliumsalz*, $C_{10}H_6BrNO_3K_2$, salzsaures Phenylhydrazin aus einer Auflösung der Anilsäure in verdünntem Natriumacetat ein farbloses, sich beim Trocknen etwas färbendes, krystallinisches *Phenylhydrazinsalz*, $C_{10}H_8BrNO_3 . C_6H_8N_2 . H_2O = C_{16}H_{16}BrN_3O_3 . H_2O$. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol, fast nicht in Aether, nur wenig in kaltem, leichter in heiſsem Wasser, läſst sich aber aus letzterem nicht unzersetzt umkrystallisiren. Verdünnte Salzsäure oder Sodalösung regeneriren daraus in der Kälte sofort Phenylhydrazin.

Dieselben [1]) haben auch das schon von Bennett [2]) und Hill begonnene Studium über die Einwirkung von *Barythydrat* auf *Mucochlorsäure* wieder aufgenommen. Hill fand nachstehende, wesentlich verbesserte Methode, welche es ermöglicht, diese Säure in jeder beliebigen Menge innerhalb weniger Stunden darzustellen. *Brenzschleimsäure* wird im 14½ fachen Gewicht roher, starker Salzsäure (1,16) suspendirt und wird in die Flüssigkeit nach und nach etwas mehr als die 4 Mol. entsprechende Menge von fein gepulvertem Mangandioxyd eingetragen. Die Mischung soll zwar kalt gehalten werden, doch ist die Eiskühlung nicht erforderlich; man läſst die Temperatur allmählich steigen, erhitzt und kocht schlieſslich gelinde 20 Minuten lang. Die nach dem Erkalten gesammelte Mucochlorsäure löst man in heiſsem Wasser, das Filtrat wird, wenn nöthig, eingeengt. Aus 100 g Brenzschleimsäure, welche in 1250 g roher Salzsäure suspendirt waren,

---

[1]) Am. Chem. J. 9, 159. — [2]) JB. f. 1879, 606.

resultirten unter Anwendung von 380 g 83 procentigen Braunsteins 50 g reine und 2 bis 3 g weniger reine Säure, zusammen = 83 Proc. der nach der viel mühsameren Hill-Bennett'schen Methode zu erhaltenden Menge. Wurde die in ihrem 35 fachen Gewicht Wassers suspendirte Säure in der oben für die Mucobromsäure beschriebenen Weise mit der berechneten Menge Barythydrat behandelt, so entstand nicht, wie bei Einwirkung eines grofsen Basenüberschusses[1]), fast quantitativ α-β-Dichloracryl- und Ameisensäure, sondern eine der Bromsäure (siehe S. 1670 ff.) entsprechende *Chloroxysäure.* Die Ausbeute an Baryumsalz betrug 73 Proc. der theoretischen Menge. In den Mutterlaugen fand sich neben Chlorbaryum *$\alpha\beta$-dichloracrylsaures Baryum.* Die wie die entsprechende Bromverbindung abgeschiedene Säure hat, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung $C_4H_3ClO_4$. Die Chloroxysäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, fast unlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und krystallisirt aus Wasser in derben, bei 114 bis 115° schmelzenden Prismen mit schiefen Endflächen. Eisenchlorid erzeugt damit, selbst in sehr verdünnten Lösungen, eine tief granatrothe Färbung. Das *Baryumsalz*, $C_4HClO_4Ba . 2H_2O$, ist wenig löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, fast unlöslich in verdünntem Alkohol und zersetzt sich beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung nicht sehr rasch. In kleiner Menge vorsichtig aus heifsem Wasser umkrystallisirt, oder aus wässeriger Lösung mittelst Alkohol gefällt, bildet es zu Büscheln vereinigte, feine Nadeln; beim Verdunsten einer solchen Lösung über Schwefelsäure im Vacuum erhält man lange, glänzende Prismen mit geraden Endflächen. Das lufttrockene, aus Wasser krystallisirte oder mittelst Alkohol gefällte Salz verliert über Schwefelsäure etwas mehr als 1 Mol. Wasser und enthält dann noch 1 Mol. desselben. Nur das compacte, aus Wasser krystallisirte Salz nimmt zwischen 100 bis 105° langsam, ohne wesentliche Zersetzung, constantes Gewicht an. Das mittelst Alkohol gefällte, voluminöse Salz verliert noch nach Wochen an Gewicht, enthält Chlorbaryum und verfärbt sich stark. Das kry-

[1]) JB. f. 1879, 606.

stallisirte Baryumsalz läfst sich unverändert eine Woche oder länger an der Luft aufbewahren, nach Monaten haben die undurchsichtig gewordenen Krystalle aber an Gewicht verloren. Das Salz ist dann weniger löslich in Wasser und krystallisirt in kleinen, schiefen Prismen, wie solche auch zuweilen gleichzeitig mit den langen, rechtwinkligen Prismen beim Verdampfen der wässerigen Lösung des ursprünglichen Salzes erhalten werden. Die schiefen Prismen bestehen aus dem nur 1 Mol. Wasser enthaltenden *Baryumsalz*; sie verlieren, lufttrocken über Schwefelsäure gebracht, nichts an Gewicht; bei 100° nimmt letzteres nur langsam ab. Das *Kaliumsalz*, $C_4HClO_4K_2$, welches aus warmem Wasser umzukrystallisiren ist, bildet tafelförmige Krystalle. Seine wässerige Lösung fällt aus einer solchen von Silbernitrat das *Silbersalz*; beim Erwärmen wird schnell Chlorsilber abgeschieden; in Gegenwart von Ammoniak erfolgt sofort Reduction. Silbernitrat fällt aus einer Lösung der freien Säure das *neutrale Salz*, $C_4HClO_4Ag_2$. Der *Diäthyläther* der *Oxysäure*, $C_4HClO_4(C_2H_5)_2$, wird bereitet durch vorsichtiges Eintragen des fein gepulverten, gut über Schwefelsäure getrockneten Silbersalzes in überschüssiges Jodäthyl, weiteres kurzes Erhitzen der, durch die Heftigkeit der Reaction heifs gewordenen Masse auf dem Wasserbade und Ausziehen mit trockenem Chloroform. Den bei Destillation unter vermindertem Druck hinterbleibenden zähen Rückstand trocknet man im Vacuum über Schwefelsäure. Der Luft ausgesetzt oder mit wenig Wasser vermischt, nimmt dieser Ester schnell saure Reaction an und scheidet allmählich wohl ausgebildete Krystalle des *Monoäthyläthers*, $C_4H_2ClO_4C_2H_5$, ab, der auch durch Ausziehen des bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz entstehenden Productes mit gewöhnlichem, wasserhaltigem Aether und freiwilliges Verdunsten desselben erhalten wird. Aus heifsem Benzol bildet die Verbindung zu Gruppen vereinigte, schief abgestumpfte, bei 94 bis 95° schmelzende, in höherer Temperatur unzersetzt sublimirende Prismen, welche sich leicht in Wasser, Aether, Alkohol und Chloroform, sehr leicht in siedendem, weniger leicht in kaltem Benzol und nur wenig in Ligroïn lösen. Die wässerige Lösung röthet Lackmus stark, zersetzt Carbonate und

färbt sich mit Eisenchlorid tief roth. Vorsichtiger Zusatz von Barythydrat bewirkt Gelbfärbung, ein Ueberschufs des letzteren Verseifung. Beim Kochen der Oxysäure unter gleichen Bedingungen entstehen Baryumoxalat, -carbonat, -chlorid und -formiat, sowie aufserdem geringe Mengen nicht näher untersuchter Nebenproducte. Die neue Säure wie die verdünnte Lösung des Baryumsalzes werden durch 2 Mol. Brom bei gewöhnlicher Temperatur in ähnlicher Weise wie die entsprechende Bromverbindung zersetzt; nachgewiesen wurden als Zersetzungsproducte Oxalsäure- und *Chlor-Bromalhydrat*, aus welchem Sie unzersetzt zwischen 119 bis 120° (bei 748 mm Druck) siedendes *Monochlordibrommethan* als farbloses, schweres Oel, in annähernd 60 Proc. der theoretischen Menge, abschieden. Der Siedepunkt dieser Verbindung liegt nach Jacobsen und Neumeister[1]) zwischen 123 bis 125°; nach Genannten zersetzt sie sich etwas bei der Destillation. Das aus der Oxysäure und *Phenylhydrazin* entstehende Condensationsproduct ist wenig beständig. Die mit *salzsaurem Anilin* aus der Säure oder deren *Baryumsalz* zu gewinnende *Anilsäure* $C_4H_3ClO_3 . C_6H_5N . H_2O$, bildet gelbe, fein verfilzte, bei niedriger Temperatur aber oft fast farblose Nadeln. Die lufttrockene Säure verliert das Wasser leicht über Schwefelsäure oder bei 100°, wobei die kaum gefärbten Nadeln eine lebhaft gelbe Farbe annehmen. Die Säure löst sich wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser und scheint beim Kochen der wässerigen Lösung Zersetzung zu erleiden; sie wird von Alkohol und Aether leicht, von Benzol oder Chloroform in der Kälte wenig, besser in der Wärme aufgenommen. Aus Chloroform bildet sie kleine, derbe, schiefe Prismen, die bei 145 bis 147° unter Zersetzung schmelzen. Säuren fällen die Verbindung unverändert aus ihren Lösungen in Alkalicarbonaten, von welchen sie leicht aufgenommen wird. Beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien entsteht Anilin. Wässerige Lösungen der freien Säure geben mit den Salzen fast aller Schwermetalle tiefgelbe, mit Eisenchlorid eine tiefbraune Fällung. Die Säure bildet mit Vorliebe

[1]) JB. f. 1882, 739; dort Dibromchloroform genannt.

saure Salze, doch haben Sie auch neutrale Salze erhalten, so das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_7ClNO_3)_2Ba(.{}^1/_2 H_2O?)$, durch Hinzufügen von Baryumcarbonat zu der in kaltem Wasser suspendirten Säure und Erhitzen des concentrirten Filtrats bis fast zum Sieden. Das in glänzenden, gelben, zu Gruppen vereinigten Nadeln krystallisirende, lufttrockene Salz verliert bei 100° die annähernd $^1/_2$ Mol. entsprechende, vielleicht nur aus anhängender Feuchtigkeit bestehende Wassermenge. Silbernitrat erzeugt in der kalten, wässerigen Lösung einen blafsgelben, gelatinösen, schwer auszuwaschenden und analysenrein zu erhaltenden Niederschlag des *sauren Silbersalzes*; giefst man aber eine Auflösung der Säure in der 2 Aeq. entsprechenden Menge verdünnten Ammoniaks in überschüssige Silbernitratlösung, so fällt ein lebhaft orangegelber, flockiger, beim Stehen dichter werdender Niederschlag des *neutralen Silbersalzes*, $C_{10}H_6ClNO_3Ag_2$, aus. Das entsprechende *Kaliumsalz*, aus der absolut ätherischen Lösung der Säure mittelst alkoholischem Kali in geringem Ueberschufs gefällt, ist blafsgelb gefärbt. *Salzsaures Phenylhydrazin* bewirkt in der Lösung der Anilsäure $C_{10}H_8ClO_3N$ in verdünntem Natriumacetat Fällung eines weifsen, krystallinischen, sich beim Trocknen etwas färbenden *Phenylhydrazinsalzes*, $C_{10}H_8ClNO_3 . C_6H_8N_2 . H_2O$, welches in kaltem Wasser wenig, leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich ist, und durch kalte, verdünnte Salzsäure oder Natriumcarbonat zerlegt wird. — Folgende Formeln veranschaulichen die Constitution der von Hill und seinen Mitarbeitern erhaltenen Verbindungen: *Mucobrom-* beziehungsweise *Mucochlorsäure* $COH-CBr=CBr-COOH$, die daraus mittelst Kaliumphenylat hervorgehende *Mucophenoxybromsäure* [1]), $COH-CBr=C(OC_6H_5)-COOH$, die *Oxysäuren*, $COH-CBr=C(OH)-COOH$; deren saure Ester, $COH-CBr=C(OC_2H_5)-COOH$. Die Zersetzung der Säuren durch Brom erfolgt nach der Gleichung $COH-CCl=C(OH)-COOH + 2Br_2 + H_2O = COH-CBr_2Cl + (COOH)_2 + 2HBr$; aus dem Verhalten der *Anilinderivate* gegen Phenylhydrazin schliefsen Sie, dafs erstere eine ähnliche Structur besitzen wie Böttinger's [2])

---

[1]) JB. f. 1884, 1134. — [2]) Vgl. die JB. f. 1879, 602 citirte Abhandl.

Anilglyoxylsäure, nämlich $CH(NC_6H_5)-CBr=C(OH)-COOH$ beziehungsweise $CH(NC_6H_5)-CCl=C(OH)-COOH$.

A. Michael und G. M. Browne[1]) brachten ausführliche Abhandlungen über „*Alloïsomerie in der Crotonsäurereihe*". Ihre unten mitgetheilten Schlufsfolgerungen stützen sich auf folgende experimentell ermittelten Thatsachen: Die jetzt als *β-Monobromcrotonsäure* bezeichnete, aus α-β-Dibrombuttersäure[2]) entstehende Verbindung ist nicht identisch mit der durch Anlagerung von Bromwasserstoff an *Tetrolsäure*[3]) erhaltenen neuen Bromcrotonsäure. Zur Darstellung der letzteren, im Sinne der Gleichung $CH_3-C\equiv C-COOH + HBr = CH_3-CBr=CH-COOH$, ist es nach Ihren Angaben erforderlich, von ganz reiner, *halogenfreier* Tetrolsäure auszugehen, weil man sonst ein auf keine Weise zu trennendes Gemenge von Chlor- und Brom-Crotonsäuren erhält. Die Tetrolsäure (1 Thl.) wird mit dem mehrfachen Volum (5 Thln.) bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in ein Glasrohr eingeschlossen, die Mischung circa fünf Stunden auf Eis, dann bei gewöhnlicher Zimmertemperatur zwei bis drei Tage hingestellt. Die Säure löst sich sofort und nach einigen Stunden beginnt die Ausscheidung langer Nadeln. Man versetzt mit einem gleichen Volum Eiswasser, filtrirt und krystallisirt das Product öfter aus Petroläther um. Die Eigenschaften der neuen, zwischen 94,5 und 95° schmelzenden *β-Bromcrotonsäure* sind aus der unten folgenden Tabelle ersichtlich. Ein Versuch, eine zweite β-Bromcrotonsäure durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf *Acetessigäther* darzustellen, wobei analog der Einwirkung von Phosphorpentachlorid zwei β-Säuren zu erwarten waren, lieferte ein negatives Resultat. Der Aether nahm das doppelte Aequivalentgewicht an Bromid auf, es entstand jedoch keine Bromcrotonsäure, sondern eine andere, nicht näher untersuchte, bei 85° schmelzende *Säure*, deren Bromgehalt einmal mit 18 Proc., ein andermal mit 29,13 Proc. angegeben ist. Es ist Michael und Browne nicht gelungen, die *α-β-Dichlorbuttersäure* durch Einwirkung von Chlor auf, in Schwefel-

[1]) Am. Chem. J. 9, 274; J. pr. Chem. [2] 35, 257; 36, 174. — [2]) JB. f. 1882, 832. — [3]) JB. f. 1871, 578; f. 1879, 623, 624; f. 1881, 707; f. 1883, 1057.

kohlenstoff gelöste (feste) *Crotonsäure* bei gewöhnlicher Temperatur zu gewinnen. Dagegen erhielten Sie, wie folgt, eine gute Ausbeute: 10 g Crotonsäure wurden in etwa 400 g trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, die mit einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz gekühlte Lösung mit Chlor gesättigt, drei Tage in einen kalten Raum gestellt, das Einleiten von Chlor unter den früheren Bedingungen wiederholt und die Lösung abermals drei bis vier Tage sich selbst überlassen. Sie destillirten den Schwefelkohlenstoff dann ab und erhitzten den Rückstand längere Zeit auf 100°. Der beim Erkalten entstandene Krystallbrei wurde von einem chlorhaltigen Oel, welches hauptsächlich aus, wegen Verunreinigungen nicht krystallisirender α-β-Dichlorbuttersäure bestand, befreit; vortheilhafter ist es, ihn mit Natriumcarbonat im Ueberschufs zu behandeln, die filtrirte, angesäuerte Lösung mit Aether auszuziehen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium zu trocknen und den daraus verbleibenden, von Oel befreiten Rückstand einmal aus Aether, dann nochmals aus Petroläther umzukrystallisiren. Die auf diese Weise erhaltenen, grofsen, farblosen, prismatischen, schwach nach Buttersäure riechenden, etwas zerfliefslichen Krystalle der *α-β-Dichlorbuttersäure* schmelzen bei 63°. Sie sind leicht löslich in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform in der Kälte, wenig in kaltem, leicht in heifsem Petroläther; heifses Wasser löst davon etwas auf, beim Erkalten der Lösung fällt ein Oel aus. Die Säure ist früher von Friedrich[1]), der sie als eine bei der Destillation in Salzsäure und α-Chlorcrotonsäure zerfallende Flüssigkeit beschreibt, nur in unreinem Zustande dargestellt worden. α-β-Dichlorbuttersäure giebt mit Alkalien eine neue, aus Wasser, Ligroïn oder Aether in feinen, bei 67° schmelzenden Nadeln krystallisirende, von Ihnen als *α-Monochlorallocrotonsäure* bezeichnete Säure, $(CH_3)CH{=}CCl{-}COOH$, wenn man dieselbe, in wenig Alkohol gelöst, allmählich mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd (2 Mol. auf 1 Mol. Säure) versetzt, die eingetretene Reaction durch Abkühlen unter 40° mäfsigt, die neutral gewordene Lösung mit Wasser mischt

---

[1]) JB. f. 1883, 1058.

und nach dem Ansäuern mit Aether auszieht. Die erhaltene Säure krystallisirten Sie aus Wasser, dann aus Ligroïn um, von welchen Lösungsmitteln sie in der Hitze leicht, in der Kälte wenig aufgenommen wird. 15,3 g Wasser von 19° lösen 1 g der *neuen* Chlorcrotonsäure, während zum Lösen der gleichen Menge *α-Chlor-* und *β-Chlorisocrotonsäure* 47,1 g beziehungsweise 52,4 g Wasser derselben Temperatur erforderlich sind; die neue Säure ist demnach mehr als dreimal so leicht löslich als genannte Isomeren und auch löslicher als die vierte isomere Verbindung, da zur Lösung dieser nach Kahlbaum[1]) 44 Thle. Wasser von 12,5° erforderlich sind. Das in Wasser leicht, in absolutem Alkohol wenig lösliche, wasserfreie *Kaliumsalz* krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in concentrisch gruppirten, feinen Nadeln; noch löslicher in Alkohol ist das, kleine prismatische Nadeln bildende, *Natriumsalz*. Das *Baryumsalz* $[(CH_3)CH{=}CCl{-}COO)_2Ba]_2 . 7 H_2O$, feine, in Wasser lösliche Nadeln, löst sich nur wenig in Alkohol und ist, bei 125° getrocknet, wasserfrei. Das *Bleisalz* krystallisirt in durchsichtigen, prismatischen Nadeln oder kurzen Prismen, die etwas löslich in Wasser sind und bei 100° das Krystallwasser (1 Mol.) verlieren. Das weifse, amorphe, in Wasser etwas lösliche *Silbersalz* ist nicht sehr lichtbeständig, das *Kupfersalz* bildet grünlichblaue, concentrisch gruppirte, schwer in Wasser lösliche Prismen. — Dieselben haben auch *α-β-Dichlor-* und *-Dibrombuttersäure-Aethyläther*, $CH_3{-}CHX{-}CHX{-}COOC_2H_5$, mittelst des Salzsäureverfahrens dargestellt; beide sind, im Vacuum fractionirt, farblose Oele. Das *Chlorderivat* siedet unter 35 mm Druck bei 96° (Temperatur des Oelbades 145°); der entsprechende *Dibromäther*, bei dessen Bereitung aus 1 Thl. Säure und 3 Thln. absolutem Alkohol zuletzt auf 0° gekühlt wurde, ohne Zersetzung constant bei 113° unter 30 mm Druck (Temperatur des Bades 150°). Michael und Browne wurden durch, von dem Einen von Ihnen früher gemachte, aber noch nicht veröffentlichte Versuche, welche gezeigt hatten, dafs *α-β-Dibromhydrozimmtsäure* bei der Zersetzung mit Alkalien sich anders

[1]) JB. f. 1879, 623.

verhält als ihr *Aether*, veranlafst, auch das Verhalten der α-β-Dibrombuttersäure, ihres Esters und das der α-β-Dichlorbuttersäure nach gleicher Richtung zu prüfen. Sie fanden, dafs die bei der Zersetzung der *α-β-Dibrombuttersäure* sich bildende *Monobromcrotonsäure* zu 90 Proc. aus allo-α-Säure (alter β-Säure) und nur zu 10 Proc. aus α-Säure besteht. Anders ist das Verhältnifs, wenn der *Aethyläther* der *Dibromsäure* zersetzt wird. Er reagirt in concentrirter, alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Kalihydrat heftig unter Abscheidung von Bromkalium. Aus der einige Minuten im Wasserbade erhitzten Reactionsmasse läfst sich als Hauptproduct die bei 106° schmelzende *α-Bromcrotonsäure* isoliren; ob dabei allo-α-Säure gebildet wird, konnte nicht bestimmt festgestellt werden. Der *α-β-Dichlorbuttersäureäther* wird durch drei- bis vierstündiges Stehen seiner Auflösung in alkoholischem Kali (2 Mol.) in die zwischen 97 bis 98° schmelzende *α-Monochlorcrotonsäure* übergeführt, während aus der zugehörigen *Säure*, wie aus dem oben beschriebenen Versuch ersichtlich, die *α-Monochlor(-allo-)crotonsäure*, Schmelzpunkt 67°, entsteht. Dieselben machen auf eine Angabe von Glaser [1]) aufmerksam, wonach bei der Zersetzung von *α-β-Dibromhydrozimmtsäure* allo-α-Bromzimmtsäure in viel gröfserer Menge entstehen soll als α-Säure. Als Sie den *Aethyläther* der Säure zersetzten, ergab sich das umgekehrte Verhältnifs; es entstand in diesem Falle vorherrschend die α-Säure; diese Thatsache macht es Ihnen auch verständlich, dafs sich zur Darstellung der Phenylpropiolsäure der Aether besser eignet als die Säure. Dieselben heben ferner hervor, dafs die von Wislicenus [2]) über die isomeren Dibrombuttersäuren veröffentlichten Beobachtungen schon früher von Michael und Norton [3]) mitgetheilt worden sind und sprechen die Vermuthung aus, dafs die aus α- und allo-α-Bromcrotonsäure gewonnenen *Tribrombuttersäuren* [4]) trotz früher bemerkter kleiner Verschiedenheiten identisch seien, worüber Sie sich entscheidende Versuche vorbehalten. Michael und Browne ziehen aus Ihren Beobachtungen folgende Schlüsse: 1) Der bei

---

[1]) Vgl. die JB. f. 1870, 701 citirte Abhandlung. — [2]) Dieser JB. S. 1686. — [3]) JB. f. 1880, 790. — [4]) Daselbst, S. 791, 792.

106° schmelzenden *α-Monobromcrotonsäure* aus α-Dibrombuttersäure kommt, die Richtigkeit der für letztere geltenden Constitutionsformel vorausgesetzt, die Formel $(CH_3)CH{=}CBr{-}COOH$ zu. 2) Die aus Tetrolsäure erhaltene, neue *Monobromcrotonsäure* ist nach der Regel, dafs bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff das Halogen in β-Stellung tritt, wie die auf analoge Weise gebildete Chlorcrotonsäure ein *β-Derivat*, $(CH_3)CBr{=}CH{-}COOH$. 3) Die dritte Bromcrotonsäure aus α-β-Dibrombuttersäure darf, besonders im Hinblick auf den merkwürdigen Unterschied, der bei der Zersetzung der Säure selbst und derjenigen ihres Aethers mittelst Alkali hervortritt, nicht wohl als $CH_2{=}CH{-}CHBr{-}COOH$ aufgefafst werden, man mufs ihr vielmehr die schon der α-Bromcrotonsäure zugeschriebene Formel geben und kann sie, behufs Unterscheidung von letzterer, *allo-α-Monobromcrotonsäure* nennen, womit angedeutet sein soll, dafs dieselbe ein α-Derivat der allo-Crotonsäure ist. 4) Hinsichtlich der Structur der Chlorcrotonsäuren sind dieselben Gesichtspunkte mafsgebend. Die bei 98° schmelzende α-Chlorcrotonsäure aus α-β-Dichlorbuttersäure entspricht der α-Bromsäure (Schmelzpunkt 106°) und ist deshalb als *allo-α-Monochlorcrotonsäure* zu bezeichnen. 5) Die *β-Monochlor-allo-Crotonsäure* kann nicht wohl die Constitution $CH_2{=}CCl{-}CH_2{-}COOH$ besitzen, weil diese Formel den, nach bisherigen Erfahrungen unwahrscheinlichen Austritt eines γ-Wasserstoffatoms voraussetzt. Die Entstehung zweier Säuren, bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigäther, läfst sich in Beziehung bringen zur Bildung zweier verschiedener, halogensubstituirten Crotonsäuren; eine der Chlorcrotonsäuren entsteht durch Austritt eines Moleküls HCl aus dem Chlorid der β-Dichlorbuttersäure, die zweite bildet sich aus dem Aether der Säure. 6) Die Erlenmeyer'sche [1]) Regel betreffs der Zersetzung von α-β-Halogensäuren ist dahin abzuändern, dafs, wenn bei der Zersetzung einer solchen Verbindung *zwei* halogensubstituirte Säuren entstehen, *beide* α-Derivate allo-isomerer Säuren sind, bei Entstehung

[1]) JB. f. 1882, 832.

nur *einer* Säure ist dieselbe ein α-Derivat. 7) Der von Hemilian[1]) bezüglich der Anlagerung von Jod- beziehungsweise Bromwasserstoff an ungesättigte Säuren ausgesprochene Satz, wonach hierbei vorwiegend α-, dagegen wenig β-substituirte Säuren entständen, ist umzukehren, was durch besondere Versuche noch bewiesen werden soll. Auf einen, der Abhandlung beigegebenen, geschichtlichen Ueberblick betreffs der Constitution der Crotonsäuren und ihrer Halogenderivate sei verwiesen, ebenso auf nebenstehende Tabelle von Michael und Browne über die drei bekannten *Monobromcrotonsäuren* und ihre Salze.

Joh. Wislicenus[2]) machte, unter Hinweis auf vorstehende Abhandlung von A. Michael und G. M. Browne, die Mittheilung, dafs Ihm die Synthese der *allo-α-Monochlorcrotonsäure* bereits vor einiger Zeit auf folgende Weise gelungen sei: Er leitete in eine Schwefelkohlenstofflösung der *festen Crotonsäure* einen kräftigen Chlorstrom, krystallisirte die unter merkbarer Erwärmung entstandene, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als Krystallbrei hinterbliebene, durch Absaugen von der geometrisch isomeren Säure und einer zweiten, flüssigen Verbindung befreite, feste *α-β-Dichlorbuttersäure* aus wenig Aether um, und erhielt derart grofse, flächenreiche, stark glänzende, farblose, bei 62,5 bis 63° schmelzende Prismen. Durch Neutralisiren der Säure mit Natronlauge, weiteres Zugeben der doppelten Menge Natronlauge, kurzes Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, Ansäuern und Ausziehen mit Aether gewann Er nach der Gleichung $C_4H_5NaCl_2O_2 + NaOH = NaCl + H_2O + C_4H_4NaClO_2$ die neue *α-Chlorisocrotonsäure*, die, falls die Zersetzung in heifser Lösung vorgenommen wurde, von der ihr dann beigemengten α-Chlorcrotonsäure mittelst der Kaliumsalze getrennt werden konnte, da das Salz der letzteren selbst in heifsem, absolutem Alkohol kaum, das der neuen Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich löslich ist. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in zarten, wenn ganz rein, bei 66,2 bis 66,5° schmelzenden Nadeln und ist die in diesem Lösungsmittel weitaus löslichste der vier Chlorcrotonsäuren. Ihr

---

[1]) JB. f. 1874, 594. — [2]) Ber. 1887, 1008.

α-Säure	allo-α-Säure (alte β)	β-Säure
Aus CH_3–CH_2–CBr_2–COOH.	Aus CH_3–CHBr–CHBr–COOH.	Aus CH_3–C≡C–COOH und BrH.
Lange Nadeln (aus Wasser).	Lange Nadeln (aus Wasser).	Platte Nadeln (aus Wasser).
Nadeln (aus Ligroïn), die sich leicht pulvern lassen.	Leicht pulverisirbare Nadeln.	Blätter (aus Ligroïn), die sehr charakteristische, federartige Gestalten annehmen. Nur sehr schwer zerdrückbar.
Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.	Ziemlich löslich in heifsem Wasser.	Wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Wasser, mit Wasserdampf schwer flüchtig. Sehr löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Alkohol, Aether, Chloroform und Essigsäure, wenig in kaltem Petroläther, leichter in heifsem.
Schmelzpunkt 106,5°.	90° (C. Kolbe), 92° (Michael u. Norton).	94,5 bis 95°.
ilbersalz:		
Weifse, sehr lichtempfindliche Nadeln.	Weifse, lichtbeständige Nadeln.	Dünne, weifse, fast undurchsichtige, mäfsig lichtempfindliche Blättchen.
Baryumsalz:		
Platten mit 2 Mol. H_2O.	Platten mit 3½ H_2O.	Trikline Platten, in der Form von den Isomeren verschieden, 1 Mol. H_2O enthaltend.
Kaliumsalz:		Dünne, wasserfreie, leicht in kaltem Wasser lösliche Blättchen.

Anmerkung: In der im Am. Chem. J. 9, 279 veröffentlichten Tabelle ist, wohl irrthümlich, das Silbersalz der bei 90 bis 92° schmelzenden Säure als sehr lichtempfindlich, dasjenige der Säure vom Schmelzpunkt 106° als lichtbeständig bezeichnet.

Kaliumsalz krystallisirt aus der genügend concentrirten, erkalteten, absolut alkoholischen Lösung in concentrisch vereinigten, schwach seidenglänzenden Nädelchen, während das *Kaliumsalz* der *α-Chlorcrotonsäure* aus *Butylchloral* in siedendem, 80- bis 90procentigem Alkohol gelöst, beim Erkalten prachtvoll perlglänzende Blättchen und Tafeln bildet. Der Schmelzpunkt der aus dem wiederholt umkrystallisirten Salz abgeschiedenen α-Chlorcrotonsäure wurde etwa 2° höher als von Kahlbaum[1]), nämlich bei 99 bis 99,5°, gefunden. Aus *flüssiger Isocrotonsäure* wird mit Chlor ein flüssiges Additionsproduct erhalten, aus welchem sich in der Kälte wechselnde, stets aber geringe Mengen fester *α-β-Dichlorbuttersäure* abscheiden. Ueberschüssiges Kali zersetzt schon in der Kälte auch die flüssige *Iso-α-β-dichlorbuttersäure* im Sinne obiger Gleichung; es entsteht die bei 99 bis 99,5° schmelzende *α-Chlorcrotonsäure*, neben geringen Mengen fester, aus der α-β-Dichlorbuttersäure stammender *α-Chlorisocrotonsäure* und einer *syrupförmigen Chloroxysäure.* Durch Erhitzen der wässerigen Lösung ihrer neutralen Alkalisalze wird die feste α-β-Dichlorbuttersäure nach der Gleichung $C_4H_5NaClO_2 = NaCl + CO_2 + C_3H_5Cl$, unter Bildung eines neuen, dem bekannten α-Chlorpropylen geometrisch isomeren *α-Chlorisopropylens* zersetzt; dasselbe ähnelt jenem durchaus, siedet aber constant zwischen 33,2 bis 33,5°. Bei der träge verlaufenden Reaction entstehen außerdem, in Folge von Nebenprocessen, die α-Chlorcrotonsäuren, die oben erwähnte syrupförmige Säure und leicht etwas Propionaldehyd; *flüssige α-β-Dichlorbuttersäure* aus Isocrotonsäure liefert bei gleicher Behandlung etwas des gewöhnlichen *α-Chlorpropylens* (Siedepunkt 35 bis 36°). Derselbe theilt nach Beobachtungen von Langbein noch mit, daß die *feste α-β-Dibrombuttersäure* bei der Alkalispaltung *α-Isobromcrotonsäure* vom Schmelzpunkt 90°, die flüssige, isomere Verbindung die bei 106,5° schmelzende *α-Bromcrotonsäure* liefert.

W. Autenrieth[2]) fand bei Seinen Bemühungen, die Natur der zwischen der *β-Monochlor-* und *β-Monochlorisocrotonsäure*[3])

[1]) JB. f. 1879, 623. — [2]) Ber. 1887, 1531. — [3]) JB. f. 1869, 545; f. 1871, 576.

bestehenden Isomerie [1]) durch Austausch ihrer Chloratome gegen Mercaptanreste aufzuklären, dafs die von Escales und Baumann [2]) aus der β-Chlorcrotonsäure (Schmelzpunkt 94°) gewonnene, der *β-Thiophenylcrotonsäure* sehr ähnliche, aber niedriger als diese — bei 158° — schmelzende Säure [2]) mit letzterer isomer ist und im Gegensatz zu dieser beim Schmelzen *Kohlensäure* abspaltet; sie wird aus alkoholischer Lösung in schön ausgebildeten Krystallen erhalten. Beide Säuren unterscheiden sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in kaltem Alkohol, wovon die bei 176° schmelzende 50 Thle., die isomere Säure nur 12 Thle. zum Lösen erfordert; das *Baryumsalz* der ersteren krystallisirt nach früheren Angaben mit 2 Mol., das der letzteren mit nur 1 Mol. Wasser. Die Möglichkeit der Gewinnung *physikalisch isomerer Thiophenylpropylene* aus beiden Säuren durch Abspaltung von Kohlensäure bleibt noch ungewifs. Weniger verschieden in ihrem Verhalten sind die den Thiophenylcrotonsäuren entsprechenden, nur leichter unter Mercaptanabspaltung zerfallenden, schön krystallisirenden *β-Thioäthylcrotonsäuren*, wovon die eine, aus der Chlorcrotonsäure vom Schmelzpunkt 59° stammende, bei 91 bis 92°, die andere zwischen 113 bis 115° schmilzt. Die *Baryumsalze* beider verhalten sich denen der Thiophenylcrotonsäuren ähnlich, insofern durch Salzsäure wieder die ursprünglichen, bestimmt von einander verschiedenen Säuren gefällt werden. Beim Erhitzen der beiden β-Thioäthylcrotonsäuren mit Essigsäureanhydrid erhielt Autenrieth statt des nach der Gleichung $CH_3-C(S-CH_2-CH_3)=CH-COOH - H_2O = \overline{CH=C(CH_3)-S-C(CH_3)=C}(OH)$ zu erwartenden Thiophenderivates eigenthümliche, gelbbraune, ölige Condensationsproducte, die erst bei längerem Kochen mit Natriumcarbonat oder Wasser zersetzt wurden und welche Er später [3]) als gemischte Säureanhydride erkannte [4]).

R. Anschütz und Qu. Wirtz [5]) veröffentlichten eine Ab-

[1]) Vgl. auch diesen JB. S. 1679 und 1684. — [2]) JB. f. 1886, 1299, 1300. — [3]) Ber. 1887, 3187. — [4]) Vgl. diesen JB. S. 1573. — [5]) Ann. Chem. 239, 137; Am. Chem. J. 9, 235.

handlung über die *Anilide* der *Fumar-* und *Maleïnsäure*, sowie über *Phenylasparaginsäure*. Dieselben erhielten *Fumarsäuredianilid*, $(=CH-CONHC_6H_5)_2$, durch sehr allmähliches Vermischen ätherischer Lösungen von *Anilin* und *Fumarylchlorid*; das entstandene salzsaure Anilin entfernten Sie durch Wasser. Das Dianilid ist fast nicht in Aether, sehr schwer in Alkohol und Eisessig löslich. Aus letzterem bildet es mikroskopische, weifse Nädelchen, die sich ohne zu schmelzen bei 275° bräunen. Die Verbindung zerfällt, mit concentrirtem, alkoholischem Kali auf 100° unter Druck erhitzt, in ihre Componenten, addirt in Eisessiglösung unter gleichen Umständen 2 Atome Brom, wahrscheinlich unter Bildung des *Anilids* der gewöhnlichen *Dibrombernsteinsäure*, $C_{16}H_{14}Br_2O_2N_2$, eines weifsen, bei 300°[1]) noch nicht schmelzenden Pulvers. Nach Michael und Wing[2]) soll Fumarsäuredianilid als ein in schwach gelblichen, bei 87,5° schmelzenden Nadeln krystallisirender Körper durch allmähliches Erhitzen von saurem, äpfelsaurem Anilin auf 230 bis 250° entstehen. Zur Aufklärung dieser widersprechenden Angaben haben Anschütz und Wirtz die *Destillation* des *Monoanilinmalates*, welches zweckmäfsig durch Versetzen der alkoholischen Lösung der *Aepfelsäure* mit *Anilin* bereitet wird, wiederholt. Aus 21 g Anilin und 30 g Aepfelsäure resultirten 47 g Malat erster Krystallisation, statt der berechneten 51 g. Das Monoanilinmalat bildet kleine, weifse, bei 143 bis 144° schmelzende Prismen. Bei der Destillation aus einer kleinen Retorte im Graphitbade unter gewöhnlichem Druck erhielten Sie Wasser, Anilin, dann ein Sublimat gelber Nadeln, schliefslich ein im Retortenhalse sofort erstarrendes Destillat und einen schwarzen, zähflüssigen Rückstand; bei der Destillation des auf 230° erwärmten Monoanilinmalates (50 g) unter stark vermindertem Druck aber 31 g fester Destillationsproducte. Der in Alkohol schwer lösliche, als kaum gefärbtes Pulver zurückbleibende Antheil der letzteren bestand aus sogenanntem *Maleïnsäuredianilid*[3]), $C_{16}H_{14}O_2N_2$, vom Schmelzp. 211°,

---

1) In der einen Abhandlung steht 100°. — 2) JB. f. 1885, 1368, wo in der Formel ein C-Atom fehlt. — 3) JB. f. 1886, 1293.

welches aus Eisessig umkrystallisirt werden konnte. Den noch wenig dieser Verbindung enthaltenden Trockenrückstand des alkoholischen Filtrats zogen Sie mit Benzol aus und reinigten durch mehrmaliges Fällen mit niedrig siedendem Petroläther das in Lösung gegangene *Maleïnanil*, $C_2H_2(CO)_2NC_6H_5$. Dasselbe bildet aus benzolhaltigem leichtem Petroläther lange, gelbe, zwischen 90 und 91° schmelzende Nadeln, löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Aether und Alkohol, schwer in Schwefelkohlenstoff und heifsem Wasser, aus dem es sich bei langsamem Erkalten in langen, gelben, oft gekrümmten Nadeln, ähnlich dem Citraconanil, ausscheidet. Maleïnanil siedet unter 12 mm Druck bei 162,1 bis 162,3° (Temperatur des Paraffinbades 179°), *Citraconanil* unter gleichem Druck bei 171,7° (Temperatur des Bades 190°). Wird das aus gleichen Molekülen *Maleïnsäureanhydrid* und Anilin hervorgehende Reactionsproduct destillirt, so entsteht vorzugsweise sogenanntes *Maleïnsäuredianilid* neben Maleïnanil. Das Verhältnifs, in welchem beide bei der Destillation des sauren, äpfelsauren Anilins gebildet werden, hängt von der Art der Ausführung ab. Während Genannte aus dem oben erwähnten Destillat (31 g) 18 g sogenannten Dianilids und nur 7 g Anil erhielten, entstand bei der Destillation unter 12 mm Druck aus dem Paraffinbade bei 215° eine beträchtlich gröfsere Menge Maleïnanil und wenig Maleïnsäuredianilid. Die von Michael und Wing[1]) für *Fumarsäuredianilid* gehaltene Verbindung ist nun *Maleïnanil*; die Differenz in den Schmelzpunkten führen Anschütz und Wirtz auf gröfsere Reinheit Ihres Präparates zurück und machen darauf aufmerksam, dafs die von Michael und Wing mitgetheilten analytischen Daten voraussichtlich mit Fehlern behaftet seien. Ob dem Maleïnanil die Formel (–CH=CH–)=(–CNC$_6$H$_5$–O–CO–) oder (–CH=CH–) =(–CO–N[C$_6$H$_5$]–CO–) zukommt, bleibt noch unentschieden. In Chloroformlösung bromirt, liefert Maleïnanil *Dibromsuccinanil*, $C_4H_2Br_2O_2NC_6H_5$, welches aus demselben Lösungsmittel weifse, bei 158 bis 159° schmelzende Krystallkrusten bildet. Maleïnanil geht bei vorsichtiger Behandlung mit Alkalien in eine als *Fumaranilsäure*

[1]) l. c.

$CONH(C_6H_5)CH=CHCOOH$, zu bezeichnende Säure, diese bei energischerer Einwirkung in *Fumarsäure* über. Zur Gewinnung der *Fumaranilsäure* wird *Maleïnanil* mit einem geringen Ueberschufs von Barytwasser im Einschmelzrohre vorsichtig auf 30 bis 40° unter häufigem, heftigem Umschütteln erwärmt, bis es eben gelöst ist, die Lösung des Baryumsalzes mit Kohlensäure behandelt und aus dem Filtrat die *Fumaranilsäure* mit Salzsäure in der Kälte gefällt. Bei längerem und höherem Erhitzen (100°) scheiden sich beträchtliche Mengen unlöslichen *fumarsauren Baryums* ab. Die Fumaranilsäure krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblichen, bei 187 bis 187,5° schmelzenden, in Wasser kaum löslichen Prismen und liefert, im geschlossenen Rohre mit concentrirtem, alkoholischem Kali in geringem Ueberschufs erhitzt, bald eine Abscheidung von *fumarsaurem Kali*. Sie wiederholten, behufs Vergleichung Ihrer Fumaranilsäure mit der bei 207° schmelzenden Maleïnanilsäure von Michael und Palmer [1]), die schon Perkin sen. [2]) als einen zwischen 210 bis 211° schmelzenden Körper in Händen hatte, die Umwandlung des *sauren, maleïnsauren Anilins* in concentrirter, wässeriger Lösung. Dieses Salz wurde durch Zusammenbringen einer warmen, concentrirten Lösung von Maleïnsäure mit der berechneten Menge Anilin in grofsen, durchsichtigen Prismen von der Formel $[C_{10}H_{11}NO_4]_2 . H_2O$, gewonnen. Beim Stehen der concentrirten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, fiel eine gelblichweifse, manchmal eine hellbraune, krystallinische, amorphe, scheinbar homogene Masse aus, welche im Gegensatz zu den Angaben von Michael und Palmer auch in Salzsäure löslich war und keinen festen Schmelzpunkt besafs; ihre Zusammensetzung entsprach annähernd den Werthen für Maleïnanilsäure $+ 1 H_2O$, also wasserfreiem, saurem maleïnsaurem Anilin, doch gelang es Ihnen nicht, durch Umkrystallisiren des Rohproductes aus Wasser wieder saures maleïnsaures Anilin zu erhalten. Das Umwandlungsproduct des letzteren steht der Hauptmenge nach der Maleïnsäure noch ganz nahe, da es bei der Behandlung mit Baryt neben verschiedenen, noch nicht

---

1) JB. f. 1886, 1295. — 2) JB. f. 1881, 733.

näher untersuchten Salzen hauptsächlich das in silberglänzenden Blättchen mit 1 Mol. Wasser krystallirende, *maleïnsaure Baryum* lieferte, doch enthält es in geringer Menge auch einen Abkömmling der Phenylasparaginsäure oder diese selbst, was daraus hervorgeht, dafs die letzten mit Salzsäure versetzten Mutterlaugen der Baryumsalze nach längerem Stehen kleine, wohl ausgebildete Kryställchen von *salzsaurer Phenylasparaginsäure* absetzten. Dieselben bildeten sich auch bei directem Lösen des Umwandlungsproductes in Salzsäure, wie es schien, in gröfserer Menge, wenn die Lösung des sauren, maleïnsauren Anilins vor der Verarbeitung der abgeschiedenen Producte sehr lange sich selbst überlassen worden war. Anschütz und Wirtz haben die *Phenylasparaginsäure* auch synthetisch dargestellt, indem Sie *Fumarsäure* mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig [1]) in *Monobrombernsteinsäure* überführten und diese in concentrirter, wässeriger Lösung kurze Zeit mit *Anilin* kochten. Von der nach dem Erkalten allmählich abgeschiedenen, unreinen Phenylasparaginsäure blieb ein Theil beim Behandeln mit Salzsäure zurück, während das Filtrat wohl ausgebildete Krystalle des *Chlorhydrats* der Säure $2 C_2H_3NH(C_6H_5)(COOH_2)_2 . HCl . 2 H_2O$ abschied, die nach der Untersuchung von Hintze mit den aus saurem maleïnsaurem Anilin erhaltenen identisch waren. Die monosymmetrischen, zwar glänzenden, aber wegen ihrer sehr gewölbten und geknickten Flächen zu genauen Messungen nicht geeigneten Krystalle sind Combinationen von Prismen p (110) ∞P und Basis c (001) $0P$; der spitze Prismenwinkel wird durch die Symmetrieebene halbirt. Die von G. Laird ausgeführten Messungen ergaben Schwankungen an verschiedenen Krystallen; als Mittel der besten fand Derselbe $p:p = 110:1\bar{1}0 = 54^0\ 50'$, $p:c = 110:001 = 96^0\ 50'$, woraus sich als Axenverhältnifs ergiebt $a:b = 1{,}9957:1$, $\beta = 75^0\ 1^1/_2{}'$. Die Basis ist häufig geknickt nach einem positiven Hemidoma; deutliche Spaltbarkeit nach (100) $\infty \bar{P} \infty$. Auf den Prismenflächen bildet eine optische Auslöschungsrichtung mit der Verticalen nach

[1]) JB. f. 1878, 329.

hinten einen Winkel von ungefähr 35°. Die freie *Phenylasparaginsäure*, $C_2H_3NHC_6H_5(COOH)_2$, wird durch Behandeln des *salzsauren Salzes* mit der berechneten Menge feuchten *Silberoxyds*, beim Verdampfen des Filtrats im Vacuumexsiccator als weiſse Masse, bei freiwilligem Verdunsten in kleinen, zwischen 131 und 132° unter Zersetzung schmelzenden, aber schon bei 121° teigig werdenden Kryställchen erhalten. Ihr *Baryumsalz* ist sehr leicht löslich in Wasser. Das am bequemsten zu bereitende Ausgangsmaterial zur Darstellung der Phenylasparaginsäure ist das schon früher von Piutti[1]) durch Erhitzen von fein gepulvertem Asparagin mit trockenem Anilin erhaltene *Phenylasparaginanil*, $C_2H_3NHC_6H_5=C_2O_2NC_6H_5$, dem nach Anschütz und Wirtz eine der drei folgenden Constitutionsformeln zukommt:

I. $C_6H_5NH-CH-C(NC_6H_5)-O-CO-CH_2$,

II. $C_6H_5NH-CH-CO-O-C(NC_6H_5)-CH_2$,

III. $C_6H_5NH-CH-CO-N(C_6H_5)-CO-CH_2$.

Sie erhielten den bei 211°, nach Piutti bei 209° schmelzenden Körper auch durch Wiederholung des Versuches von Michael[2]), indem Sie *Anilin* in einer verdünnten, kalten *Maleïnsäurelösung* auflösten, zum Kochen erhitzten und das in Wasser unlösliche Rohproduct (0,9 g aus 5 g Maleïnsäure) aus Alkohol umkrystallisirten, oder äquimolekulare Mengen von *Maleïnanil* und *Anilin* längere Zeit auf 100° erwärmten. Phenylasparaginanil giebt, mit alkoholischem Kali im geschlossenen Rohre bei 100° zerlegt, das *Kaliumsalz* der *Phenylasparaginsäure*, mit rauchender Salzsäure unter gleichen Umständen deren *Chlorhydrat*. Die Bildung dieser Säure aus Maleïnsäure erklärt sich so, daſs diese unter Auflösung der Doppelbindung direct Anilin addirt, ebenso wie Aldehyd bei der Aldehydammoniakbildung die Elemente des Ammoniaks. *Phenylasparaginanil* ist identisch mit dem *Maleïnsäuredianilid* von Michael (s. o.) und mit der Verbindung, welche Perkin sen.[3]) zuerst dargestellt hat, aber für das dem Citraconanil entsprechende Maleïnanil hielt; es ist ferner identisch mit dem

---

[1]) JB. f. 1884, 1293; Anm. — [2]) JB. f. 1886, 1293. — [3]) JB. f. 1881, 733.

oben beschriebenen Product aus Maleïnsäureanhydrid und Anilin und dem bei der Destillation des Monoanilinmalates entstehenden Körper. Weitere Untersuchungen über die Anile und Anilide der, der Fumar- und Maleïnsäure ähnlichen Dicarbonsäuren, sowie über die Amide und Imide der beiden genannten wie der Aepfelsäure behalten sich Anschütz und Wirtz vor.

Eine im Anschlufs an vorstehende Untersuchung von Anschütz[1]) gebrachte theoretische Abhandlung über die Constitution der *Fumar-* und *Maleïnsäure* kann hier auszugsweise nicht gebracht werden. Er kam darin zum Schlufs, dafs der Fumarsäure die Formel (COOH)CH=CH(COOH), der Maleïnsäure dagegen die metamere $CHC(OH)_2–O–COHC$, also diejenige eines Lactons, beizulegen sei. — Auch über die Constitution der *Lävulinsäure* erging Er sich in der gleichen Abhandlung, welche Säure Er als *γ-Oxyvalerolacton* auffafste, der Formel $CH_2–C(OH, CH_3)–O–COCH_2$ entsprechend[2]). Der *Trichlorphenomalsäure*[3]) gab Er ebenfalls die Lactonformel

$CHC(CCl_3, OH)–O–CO–HC$,

sowie den folgenden Säuren die entsprechenden:

Mucochlorsäure, $CCl–CHOH–O–CO–ClC$,

Mucobromsäure, $CBr–CHOH–O–CO–BrC$,

Maleïnsäureanil[4]), $CHC(NC_6H_5)–O–CO–HC$

resp. $CH–CO–NC_6H_5–CO–HC$,

Fumaranilsäure[5]), $C_6H_5–NH–CO–CH=CH–COOH$,

Mesaconsäure, $(CH_3, COOH)=C=CH–COOH$,

Citraconsäure, $CH_3–C–C(OH)_2–O–CO–CH$

resp. $CH–C(OH)_2–O–CO–C–CH_3$

und endlich *Isodibrombernsteinsäure*, $CHBr–C(OH)_2–O–CO–CHBr$.

[1]) Ann. Chem. 239, 161 bis 184. — [2]) Vgl. Bredt, JB. f. 1886, 1363 (Acetyllävulinsäure). — [3]) JB. f. 1884, 1142. — [4]) Dieser JB. S. 1689. — [5]) Daselbst und S. 1690.

Gegen vorstehende Erörterungen, betreffend die Constitution der *Maleïn-* und *Lävulinsäure* wendete sich A. Michael[1]), welcher im Uebrigen an den gebräuchlichen Formeln für diese Säuren festhält.

Später hat R. Anschütz[2]) auch das dem Maleïnanil so ähnliche *Citraconanil*[3]) in Bezug auf sein Verhalten gegen Alkalien bezw. Erdalkalien untersucht und erhielt die seither *Citraconanilsäure*[4]) genannte Substanz, aus der bei weitergehender Behandlung *Mesaconsäure* resultirte. Die Citraconanilsäure ist demnach als Abkömmling der Mesaconsäure künftig *Mesaconanilsäure* zu nennen. Hinsichtlich der beiden Diphenylbernsteinsäuren ist Er nicht der Meinung Roser's[5]), dafs an der Analogie dieser Säuren mit der Fumar- und Maleïnsäure Niemand zweifle, da es sehr naheliegend sei, sich die beiden optisch inactiven Diphenylbernsteinsäuren analog constituirt zu denken, wie die beiden optisch inactiven Dioxybernsteinsäuren, die Trauben- und die inactive Weinsäure, d. h. die eine aus Links- und Rechtsdiphenylbernsteinsäure bestehend. Er fand, dafs beide *Diphenylbernsteinsäuren*[6]) mit Acetylchlorid das gleiche, bei 115,5° schmelzende *Anhydrid* liefern, welche Thatsache erst dann als Beweis für die Analogie der beiden Diphenylbernsteinsäuren mit der Fumar- und Maleïnsäure gelten kann, wenn die beiden inactiven Dioxybernsteinsäuren in gleicher Richtung untersucht sind. Sowohl aus *Diphenylmaleïnanil* als aus *Diphenylbernsteinsäureanhydrid* erhält man leicht *Diphenylsuccinanil*, aus diesem *Diphenylsuccinanilsäure*, in deren Molekül der Anilinrest noch nicht durch Hydroxyl ersetzt werden konnte. Die neuerdings von J. Wislicenus befürworteten van't Hoff-Le-Bel'schen geometrischen Formeln für Fumar- und Maleïnsäure sind Seiner Auffassung nach um deswillen zu verwerfen, weil sie den Zerfall der, bei der Umwandlung der letzteren in erstere Säure durch Halogenwasserstoffsäuren vorübergehend ent-

---

[1]) Am. Chem. J. 9, 364. — [2]) Chem. Centr. 1887, 1371 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1882, 864; f. 1886, 1295. — [4]) JB. f. 1886, 1295. — [5]) Ber. 1882, 2347. — [6]) JB. f. 1881, 846, wo die Säuren als Dibenzyldicarbonsäuren bezeichnet sind.

stehenden monosubstituirten Bernsteinsäuren unter Verhältnissen voraussetzen, unter welchen dieselben durchaus beständig sind. Es scheidet sich nämlich beim Einleiten von Salzsäure in eine ziemlich concentrirte Maleïnsäurelösung (bei 10 bis 11°) alsbald der gröfste Theil der *Fumarsäure* ab; in concentrirter Salzsäure ist die Monochlorbernsteinsäure bei 10 bis 11° vollkommen beständig. Als Stütze für die, der *Trichlorphenomalsäure* [1]) zugeschriebene γ-Oxylactonformel (s. S. 1693), führt Er die Entstehung von *Acetyltrichlorphenomalsäure* (Schmelzpunkt 86°) an. — Anschütz hat vorstehende Versuche theilweise in Gemeinschaft mit Reuter, Gildemeister und Bendix ausgeführt.

W. Roser [2]) sah sich durch die Abhandlung von Anschütz [3]) veranlafst, in einem Beitrag *zur Geschichte der Isomerie* der *Fumar-* und *Maleïnsäure* auf Seine früheren [4]), von Letzterem nur theilweise berührten Darlegungen über die Isomerie gesättigter und ungesättigter Säuren nochmals zurückzukommen. Er erkennt einzelne der von genanntem Forscher zu Gunsten Ihrer übereinstimmenden Auffassung geltend gemachten Punkte als neu an, und weist darauf hin, dafs Er bereits früher auf den möglichen Uebergang von γ-Ketonsäuren in Oxylactone, besonders der *Lävulinsäure* in das *isomere Oxylacton* [5]), wodurch das Verhalten dieser Säure beim Erhitzen seine Erklärung findet, sowie darauf aufmerksam gemacht habe, dafs auch der sogenannte *Halbaldehyd* der *Fumarsäure* als *Oxylacton* [6]) anzusprechen sei. Er betont, dafs die Beständigkeit der Lactonringe in Verbindungen, wie die Maleïnsäure, (=CH–C(OH)$_2$–(O)–CO–CH=), nichts Auffälliges mehr biete, wenn man das Verhalten der Alkalisalze der Diaterebin- und Diaterebilensäure [7]), sich in wässeriger Lösung in das Salz der entsprechenden einbasischen Säuren und freies Alkali zu spalten, oder die gleiche Eigenschaft des Baryumsalzes der Diaphtalidpropion- [8]) und der Diaphenylvalerolactoncarbonsäure [9]) sich vergegenwärtige. Seine frühere Ansicht, die *Isomerie*

---

[1]) JB. f. 1884, 1142. — [2]) Ann. Chem. 240, 133. — [3]) Dieser JB. S. 1693. — [4]) Vgl. die JB. f. 1883, 1100 citirte Abh. — [5]) Vgl. die JB. f. 1885, 1486 citirte Abh. — [6]) Vgl. die JB. f. 1882, 794 citirte Abh. — [7]) JB. f. 1882, 884; f. 1883, 1100. — [8]) JB. f. 1884, 1237. — [9]) JB. f. 1885, 1417.

der *Cumarsäuren* sei durch dieselben Verhältnisse bedingt, wie die der zweibasischen Säuren, hat Er verlassen und glaubt, die Isomerie ersterer beruhe sicher auf der gleichen Ursache, wie die der Mono- und Dibromzimmtsäuren[1]), hinsichtlich welcher Er von der Erkenntnifs Aufklärung erwartet, dafs nicht die Carboxylgruppe allein die für Säuren charakteristische Atomgruppe sei.

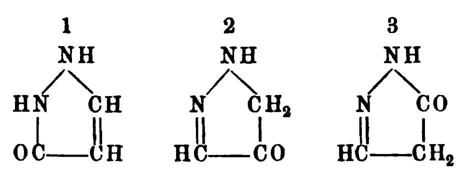
L. Knorr[2]) setzte, theilweise in Gemeinschaft mit A. Blank und H. Weil, Seine[3]) synthetischen Versuche mit dem *Acetessigäther* fort. Einzelne der von Ihm jetzt als *Pyrazolderivate*[4]) beschriebenen Verbindungen hat Er früher als Chinizinabkömmlinge aufgefafst. Er hält es für sehr wahrscheinlich, dafs die meisten β-Diketone der Formel R'–CO–CHR''–CO–R''' mit primären aromatischen Hydrazinen unter Bildung von Pyrazolverbindungen reagiren. Bezüglich der *Nomenclatur* der letzteren macht Derselbe unter Hinweis auf die, bei den Pyrrolderivaten übliche Bezeichnung den Vorschlag, die reducirten Pyrazole von dem Pyrazol selbst, ähnlich wie das Pyrrolin, C_4H_7N, und Pyrrolidin, C_4H_9N, vom Pyrrol, C_4H_5N, zu unterscheiden und demgemäfs die Dihydropyrazole der Formel $C_3H_6N_2$ Pyrazolin, das Tetrahydropyrazol, $C_3H_8N_2$, Pyrazin — abgekürzt aus Pyrazolidin — zu nennen. Um die Stellung substituirender Atome oder Gruppen in diesen Kernen leicht ersichtlich zu machen, bezeichnet Er die fünf Glieder des Ringes mit den Zahlen 1 bis 5 und bei allen sich vom Phenylhydrazin ableitenden Pyrazolderivaten das mit Phenyl direct verbundene Stickstoffatom als 1, im Sinne folgenden Schemas:

```
      1 N
     /   \
  2 N     C 5
    |     |
  3 C --- C 4
```

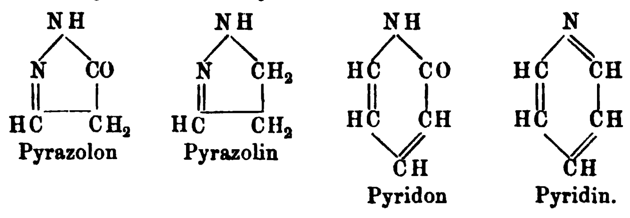
Von gewissen sauerstoffhaltigen Pyrazolin- und Pyrazinderivaten der Form

---

[1]) Dieser JB. aromatische Säuren. — [2]) Ann. Chem. 238, 137 bis 219. — [3]) JB. f. 1883, 795; f. 1884, 874, 877; f. 1886, 1336, 1338. — [4]) Vgl. auch JB. f. 1885, 1108 ff.



soll nur das wirklichen Ketonsauerstoff enthaltende zweite, nach v. Baeyer'scher [1]) Ausdrucksweise (*4*)-*Ketopyrazolin*, das erste und dritte, deren Sauerstoff sich wie in den Säureamiden verhält, aber (*3*)- bezw. (*5*)-*Pyrazolon* genannt werden, um damit auszudrücken, dafs sich das Pyrazolon zum Pyrazolin ähnlich verhält, wie Pyridon zum Pyridin:



Solche *sauerstoffhaltige Pyrazole* gewinnt man, wenn an Stelle ungesättigter Ketone oder Aldehyde die entsprechenden *ungesättigten Säuren*, an Stelle der *β*-Diketone *β*-*Ketonsäuren* auf *primäre, aromatische Hydrazine* einwirken. Die Darstellung des schon früher als *Oxymethylchinizin* [2]), jetzt als (*1*)-*Phenyl*-(*3*)-*methyl*-(*5*)-*pyrazolon*, beschriebenen Productes gelingt auch gut durch Erhitzen der in einem Lösungsmittel, z. B. starker Essigsäure, gelösten Componenten, *Acetessigäther* und *Phenylhydrazin*. Dem als Zwischenproduct entstehenden *Phenylhydrazinacetessigsäure-Aethyläther* giebt Knorr jetzt die Formel $C_6H_5NH-N=C(CH_3)-CH_2-COOC_2H_5$. Bedingung einer guten Ausbeute ist die Anwendung genau äquivalenter Mengen. Phenylmethylpyrazolon siedet unter 265 mm Druck bei 287° (Thermometer ganz im Dampf) und zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck; mit Wasserdämpfen ist es nur wenig flüchtig. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht daraus als Hauptproduct eine schwache Base, $C_{10}H_{10}N_2$, wahrscheinlich (*1*)-*Phenyl*-(*3*)-*methylpyrazol*,

[1]) JB. f. 1886, 1283. — [2]) JB. f. 1883, 795; f. 1884, 874, 877.

dessen Salze durch Wasser zerlegt werden und das bei der Reduction mit Alkohol und Natrium eine *wasserstoffreichere Base* liefert, die sich nach Art der Pyrazolinbasen auf Zusatz oxydirender Mittel intensiv violett färbt. Das *Phenylmethylpyrazolon* besitzt den basischen Charakter der Pyrazolbasen neben dem sauren des Acetessigäthers; es löst sich demgemäfs in Säuren und Alkalien und fällt beim Neutralisiren als erstarrendes Oel aus. Sein *Hydrochlorat*, $C_{10}H_{11}N_2OCl . H_2O$, krystallisirt aus heifser Salzsäure in Complexen wohl ausgebildeter Prismen, die bei 96° schmelzen und sich beim Trocknen zersetzen. Das *Platindoppelsalz* bildet aus salzsaurer Lösung derbe, gelbrothe, gegen 110° schmelzende Prismen, $(C_{10}H_{11}N_2O)_2PtCl_6 . 4 H_2O$. Die Methylengruppe des Phenylmethylpyrazolons verleiht der Verbindung sauren Charakter; beim Ersatz der 2 Wasserstoffatome durch Alkyle oder Halogene verschwindet dieser und die resultirenden Verbindungen zeigen sich völlig indifferent gegen Alkalien. Charakteristische *Salze* sind die nach der Formel $C_{10}H_9M'N_2O$ zusammengesetzten des *Kobalts*, *Kupfers*, *Silbers* und *Urans*. Man erhält sie aus der mit verdünnter Salpetersäure bis zur beginnenden Trübung versetzten, dann filtrirten Lösung des Pyrazolons in Natronlauge mit den betreffenden Schwermetalllösungen als meistens krystallinische Niederschläge, die sich nicht umkrystallisiren lassen. Das *Kobaltsalz* [1]) fällt ultramarinblau, das *Kupfersalz* in der Kälte in chocoladebraunen Flocken, in der Hitze als hellbrauner Niederschlag. Das *Silbersalz* ist ein weifser, stark lichtempfindlicher Niederschlag. Phenylmethylpyrazolon reducirt in der Wärme ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels. Ein hübsch krystallisirender, lichtbeständiger Niederschlag eines *Silberdoppelsalzes*, $C_{10}H_9AgN_2O . C_{10}H_{10}N_2O$, entsteht aus Silbernitrat und dem Pyrazolon in wässeriger Lösung. Das bei raschem Erhitzen scharf bei 204° schmelzende, nach längerem Erhitzen auf 190° schon Zersetzung erleidende *Aethylendiaminsalz* des Pyrazolons krystallisirt aus der alkoholischen Lösung der Componenten in glitzern-

[1]) JB. f. 1883, 796.

den Nadeln von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{10}N_2O)_2C_2H_4N_2H_4$. Es ist löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Das schon früher[1]) beschriebene, rein zwischen 117 und 120° schmelzende *(1)-Phenyl-(3, 4)-dimethyl-(5)-pyrazolon* $C_{11}H_{12}N_2O$, aus *Methylacetessigäther* und *Phenylhydrazin*, ist gleichzeitig sauren und basischen Charakters, sehr schwer in Wasser und Aether, leicht in Chloroform, Alkohol und Eisessig löslich. Mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung liefert es das, dem Antipyrin im Verhalten sehr ähnliche *Methylantipyrin* oder *(1)-Phenyl-(2, 3, 4)-trimethylpyrazolon*, $C_{12}H_{14}N_2O$. Dasselbe giebt jedoch diejenigen Reactionen nicht, bei welchen die Methingruppe des Antipyrins verändert wird, liefert also kein Nitroso- oder Nitroderivat. Ein davon verschiedener Körper, das *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-dimethylpyrazolon* entsteht bei der Methylirung des oben genannten Phenyldimethylpyrazolons in *alkalischer* Lösung. Die dem Phenyldimethylpyrazolon in Bildungsweise und Verhalten gleichenden, aus *Aethylacetessigäther* resp. *Acetbernsteinsäureäther* und *Phenylhydrazin* entstehenden Verbindungen *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-äthyl-(5)-pyrazolon* und *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon-(4)-essigsäureester* wurden schon früher[2]) unter anderem Namen beschrieben. Aus *Phenylhydrazin* und *Acetbernsteinsäureäther* entsteht zunächst unter Wasseraustritt der krystallisirende *Phenylhydrazinacetbernsteinsäureäther*, $(C_6H_5N_2H)=C(CH_3)-CH(COOC_2H_5, CH_2-COOC_2H_5)$, Schmelzpunkt 80°, der, höher erhitzt, unter Alkoholverlust in den bei 138° schmelzenden *(1)-Phenyl-(3)-methylpyrazolon-(4)-essigsäure-Aethyläther*, $C_{14}H_{16}N_2O_3$, übergeht. Die daraus beim Verseifen gewonnene Säure[2]) geht bei 200° unter Kohlensäureabspaltung in *Phenyldimethylpyrazolon*, dieses durch Oxydation in *Bis-Phenyldimethylpyrazolon* über. *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-dimethylpyrazolon*, $C_{12}H_{14}N_2O$, kann wie folgt dargestellt werden. I. In Methylalkohol gelöstes, nach und nach mit einer Lösung von 5 Mol. Natriummethylat und überschüssigem Jodmethyl versetztes Phenylmethylpyrazolon wird bis zum Eintritt neutraler Reaction am Rückflufskühler erwärmt, danach überschüssiger Methylalkohol und Jod-

[1]) JB. f. 1884, 882. — [2]) Daselbst, S. 883.

methyl abdestillirt und aus der mit Wasser versetzten Reactionsmasse das Phenyltrimethylpyrazolon mit Wasserdampf übergetrieben. Man erhält es so als rasch erstarrendes Oel von eigenthümlichem Geruch. II. 10 Thle. *Dimethylacetessigäther* und 7 Thle. *Phenylhydrazin* werden im Wasserbade erhitzt und der so, nicht aber in der Kälte, unter Wasserabspaltung entstehende, ölige *Phenylhydrazindimethylacetessigsäure-Aethyläther*, $(C_6H_5N_2H)=C(CH_3)-C(CH_3)_2-COOC_2H_5$, im Oelbade bis zum Aufhören der Alkoholentwicklung auf 140° erhitzt. Durch Reiben erstarrt das erkaltete, dicke, ölige Reactionsproduct zu einem ziemlich festen Brei von kleinen, wohl ausgebildeten, quadratischen Krystallen des Phenyltrimethylpyrazolons, welches, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, bei 55 bis 56° schmilzt und unter 745 mm Druck bei 300 bis 303° (Thermometer ganz in Dampf) siedet. Dasselbe ist unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in starken, wird durch Wasserzusatz wieder gefällt und von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht aufgenommen; seine Constitution bedingt die Indifferenz gegen salpetrige Säure, Eisenchlorid und Jodmethyl. Durch seine Flüchtigkeit mit Wasserdampf unterscheidet es sich leicht von dem isomeren *Methylantipyrin* oder (1)-Phenyl-(2, 3, 4)-trimethylpyrazolon. Durch Reduction mittelst Alkohol und Natrium, welche Reagentien das Phenylmethylpyrazolon nicht verändern, geht das *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-dimethylpyrazolon* in eine, die Reaction der sauerstofffreien Pyrazolinbasen — in verdünnter, saurer Lösung mit einem Tropfen Eisenchlorid oder Chromsäure intensiv fuchsinroth gefärbt zu werden — in ausgezeichneter Weise zeigende, noch nicht analysenrein gewonnene Base, wahrscheinlich *(1)-Phenyl-(3, 5)-trimethylpyrazolin*, über. Diese Farbenreaction eignet sich zur Erkennung ganz geringer Spuren der Verbindung. *Bis-(1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon* [1], $[C_6H_5N-N=C(CH_3)-CH-CO]_2$, das Indigweifs der Pyrazolreihe,

---

[1] Knorr bildet mit vorgesetztem „Bis-“ die Namen der Substanzen, wenn sich die Verdoppelung auf den ganzen, dem Zahlwort folgenden Namen bezieht, zur Unterscheidung von der nur auf ein einzelnes Radical bezüglichen Verdoppelung, die Er durch „di-“ andeutet.

entsteht, nach Elimination von Methylenwasserstoff des Phenylmethylpyrazolons im Oxydationswege, durch Zusammentritt zweier verbleibender Reste, oder bei Behandlung des *Phenylmethylpyrazolonsilbers* mit Jod, schliefslich auch durch Einwirkung des *Diacetbernsteinsäureäthers* auf *Phenylhydrazin* im Wasserbade; wobei aus letzteren Substanzen unter Wasseraustritt zunächst der früher beschriebene [1]), bei 180° unter Abspaltung von 2 Mol. Alkohol in das Bisderivat übergehende *Diphenylhydrazindiacetbernsteinsäure-Aethyläther* gebildet wird. Am geeignetsten wird das *Bisphenylmethylpyrazolon* jedoch direct aus Acetessigäther gewonnen, indem 1 Thl. mit 2 bis 3 Thln. *Phenylhydrazin* im offenen Kolben auf freier Flamme oder im Oelbade bis zum Erstarren des Kolbeninhalts zu einem Brei rautenförmiger Krystalle erhitzt wird, die leicht durch Auskochen mit Alkohol von Mutterlauge befreit werden können. Die Bildung der Verbindung beruht dann auf der, durch die Gleichung $2\,C_{10}H_{10}N_2O + C_6H_8N_2 = C_{20}H_{18}N_4O_2 + C_6H_7N + NH_3$ ausdrückbaren Oxydation des entstandenen Phenylmethylpyrazolons durch das überschüssige Phenylhydrazin. Das Bisderivat erleidet erst bei einer über dem Siedepunkte der Schwefelsäure liegenden Temperatur Zersetzung; es ist gleichzeitig Säure und Base, aber von weniger basischem Charakter als das Phenylmethylpyrazolon. Die wässerige Lösung seines *Natriumsalzes* liefert mit Schwermetallsalzlösungen schwer lösliche Niederschläge, von denen das tiefblaue *Kupfer-*, das braunrothe *Uran-* und das blaugrüne *Kobaltsalz* charakteristisch sind. Mit Jodmethyl und Methylalkohol bei 100 bis 120° behandelt, geht das *Bis-Phenylmethylpyrazolon* in das ausgesprochen basische *Diantipyrin*, $C_{22}H_{22}N_4O_2$, $[C_6H_5N-N(CH_3)-C(CH_3)=C-CO]_2$, über, welches indifferent ist gegen salpetrige Säure und Salpetersäure. *Diantipyrin* entsteht auch bei dem Digeriren von *Bis-Phenylmethylpyrazolon* mit Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung. Rauchende Schwefelsäure erzeugt aus dem *Bis-Phenylmethylpyrazolon* eine von Besthorn entdeckte *Disulfosäure*,

[1]) JB. f. 1884, 885.

$C_{20}H_{16}N_4O_2(HSO_3)_2$; Eisenchlorid, Platinchlorid, Bromwasser, Salpetersäure, salpetrige Säure und Chromsäure verwandeln es, unter Entziehung von 2 Atomen Wasserstoff, schon in der Kälte glatt in einen Farbstoff, den Indigo der Pyrazolreihe, das ***Pyrazolblau***, $C_{20}H_{16}N_4O_2 = [C_6H_5N{-}N{=}C(CH_3){-}C{-}CO]_2$. Dieser in Chloroform, Eisessig und kalter, concentrirter Schwefelsäure mit indigblauer Farbe lösliche, zum Nachweis des Bis-Phenylmethylpyrazolons verwendbare Farbstoff entsteht, aufser bei der Oxydation des Phenylmethylpyrazolons, auch aus dem *Monobromphenylmethylpyrazolon* beim Digeriren mit *Alkohol*. Am zweckmäfsigsten wird die mit überschüssiger Natriumnitritlösung versetzte Alkalilösung des Bis-Phenylmethylpyrazolons in verdünnte Schwefelsäure einfliefsen lassen, der in schwarzblauen Flocken quantitativ abgeschiedene Farbstoff in Chloroform gelöst und durch Zusatz von Aether zur Krystallisation gebracht. Er bildet feine Aggregate violetter Nädelchen und entsteht nach der Gleichung $C_{20}H_{18}N_4O_2 + O = C_{20}H_{16}N_4O_2 + H_2O$. Bemerkenswerth ist die Analogie der Atomverkettung im Indigo und Pyrazolblau, welche in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften manche Aehnlichkeiten zeigen. — G. Krüfs verglich das Absorptions*spectrum* des Pyrazolblau's mit dem des Indigo's. Nach Seinen Beobachtungen läfst eine concentrirte Lösung des Pyrazolblau's, gemäfs der Hauptfarbe des Körpers, nur violette Strahlen durch. Bei allmählicher Verdünnung erscheint, unter Aufhellung des rothen Theils des Spectrums, im Grün ein Streifen mit verhältnifsmäfsig schwacher Absorption. — Die nach K. Vierordt bestimmten „Absorptionsverhältnisse“ sind nur um Weniges kleiner, als die der umliegenden, orangerothen und grünen Regionen des Spectrums; es hebt sich deshalb der Streifen nur unscharf ab. Das Dunkelheitsmaximum liegt im Mittel bei $\lambda = 584{,}9$. — Auf die Angaben bezüglich der Aehnlichkeit der Spectren von Chloroformlösungen einiger der Indigogruppe angehöriger Körper und des Pyrazolblau's sei verwiesen; es geht daraus hervor, dafs das Dunkelheitsmaximum des Pyrazolblau's fast mit dem des Nitroindigo's zusammenfällt, der Absorptions-

streifen seiner Lösungen aber schlechter als bei diesem begrenzt ist. Durch Reductionsmittel, wie Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure, Natriumamalgam und Alkohol, ja selbst Alkohol allein bei längerem Kochen, entsteht aus Pyrazolblau sehr leicht wieder *Bis-Phenylmethylpyrazolon*; Phenylhydrazin bewirkt diese Reduction glatt und schon in der Kälte, bei einfachem Uebergiefsen. Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien lösen das zwischen 230 bis 240° unter Zersetzung und Bräunung schmelzende Pyrazolblau nicht, Alkohol und Aether nur wenig. Es ist viel unbeständiger als Indigo; beim Kochen mit Alkalien wird es unter Bildung von *Bis-Phenylmethylpyrazolon* entfärbt; mit Ammoniak entsteht eine violettrothe, das *Ammoniumsalz* der später zu beschreibenden *Rubazonsäure* enthaltende Lösung. Während die Lösung in concentrirter Schwefelsäure in der Wärme sich entfärbt, bleibt kalte, concentrirte Salpetersäure ohne Einwirkung; in gelinder Wärme findet lebhafte Oxydation zu einem dunklen Oel statt, welches wesentlich aus dem *Isatin* der Pyrazolreihe, dem *Phenylmethyl-(4)-ketopyrazolon* zu bestehen scheint (s. u.). Ein durch Addition von Brom in Chloroformlösung aus dem Pyrazolblau entstehendes gelbes, erstarrendes Oel, wahrscheinlich das *Dibromid*, $[C_6H_5N{-}N{=}C(CH_3){-}CBr{-}CO]_2$, wird schon beim Uebergiefsen mit Alkohol, Schwefelammonium oder kochendem Wasser in Pyrazolblau zurückverwandelt. Das Bromid besitzt keine Affinität zur Faser. *Bis-*(1)*-Phenyl-*(*3, 4*)*-dimethyl-*(*5*)*-pyrazolon*, $C_{22}H_{22}N_4O_2$ $= [C_6H_5N{-}N{=}C(CH_3){-}C(CH_3){-}CO]_2$, ein indifferentes Oxydationsproduct des (1)-Phenyl-(3, 4)-dimethylpyrazolons, wird in prächtigen, centimeterlangen Prismen vom Schmelzpunkt 164° erhalten, wenn man zur schwefelsauren Lösung des letzteren Nitritlösung im Ueberschusse fügt und die harzige, erstarrte Masse aus Eisessig umkrystallisirt. Der Körper ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, fällt durch Wasser aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure unverändert und kann auch aus Alkohol umkrystallisirt werden. In Bildungsweise und Verhalten demselben völlig ähnlich ist das bei 160° schmelzende *Bis-*(*1*)*-Phenyl-*(*3*)*-methyl-*(*4*)*-äthyl-*(*5*)*-pyrazolon*, $C_{24}H_{26}N_4O_2$. — (*1*)*-Phenyl-*

(3)-methyl-(4)-brom-(5)-pyrazolon, $C_{10}H_9N_2OBr$, erhält man am besten beim Vermischen von 9 Thln. *Phenylmethylpyrazolon* mit 8 Thln. Brom in Eisessiglösung und Fällen mit Wasser. Das weifse, bei kräftigem Schütteln und Reiben bald krystallinisch erstarrende, leicht veränderliche Harz löst man bei gelinder Wärme in Alkohol und filtrirt die rasch abgekühlte Lösung von geringen Mengen Pyrazolblau ab; aus der übersättigten, alkoholischen Lösung krystallisirt das Bromid beim Reiben in derben, bei 128 bis 130° schmelzenden Krystallblättchen. Dieselben sind löslich in Alkalien und verdünnten Säuren, leicht löslich in Eisessig und Chloroform, schwer in Aether und unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung scheidet schon beim Stehen in der Kälte *Pyrazolblau* ab; sofort bildet sich dieses beim Uebergiefsen des *Bromids* mit Eisenchloridlösung. Ein durch kalte salpetrige Säure daraus entstehendes braunes Oel, wahrscheinlich das *Dibromadditionsproduct* des Pyrazolblau's, geht schon beim Uebergiefsen mit kaltem Alkohol oder beim Kochen mit Wasser in *Pyrazolblau* über. — *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-dibrom-(5)-pyrazolon*, $C_{10}H_8N_2OBr_2$, einen durch sein indifferentes Verhalten ausgezeichneten Körper, erhält man durch Lösen von Phenylmethylpyrazolon in Eisessig, allmähliches Hinzufügen des doppelten Gewichtes Brom und kurzes Aufkochen behufs Beendigung der Reaction. Das auf Wasserzusatz ausfallende, mit Wasser gewaschene Oel, wird nach dem Erstarren aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet derbe, glänzende, bei 80° schmelzende Krystalle, die in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Aether löslich, in Wasser, Alkali und Säuren unlöslich sind. Mit Oxydationsmitteln reagirt dieses Bromid, mangels beider Methylenwasserstoffatome, nicht; Reductionsmittel, wie Zinn und Salzsäure oder rauchende Jodwasserstoffsäure, reduciren es zu *Phenylmethylpyrazolon*, kochende Natronlauge liefert, unter Herausnahme des Broms, nicht näher untersuchte Zersetzungsproducte. Das analog constituirte *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-dichlor-(5)-pyrazolon*, $C_{10}H_8N_2OCl_2$, vom Schmelzpunkt 61°, gewinnt man bei andauerndem Einleiten von Chlorgas in die Chloroformlösung des *Phenylmethylpyrazolons*, bequemer durch Erhitzen einer innigen Mischung

von 2 Thln. Phenylmethylpyrazolon mit 5 Thln. Phosphorpentachlorid über freier Flamme bis zum Aufhören der Salzsäurentwicklung, Eingiefsen der öligen Masse in Wasser und Abtreiben mit Wasserdampf. Das übergehende helle Oel erstarrt schon im Kühler zu einer weifsen Masse. Auch dieses Substitutionsproduct wird von Reductionsmitteln wieder glatt in *Phenylmethylpyrazolon* zurückverwandelt; hinsichtlich der Löslichkeit und des Verhaltens gegen Reagentien gleicht es vollkommen dem Bromid. *Anilin* wirkt beim Erhitzen sehr lebhaft unter Chlorentziehung ein; auch beim Sieden zersetzt sich das Dichlorid damit unter lebhafter Reaction. — *Phenylmethylpyrazolon* condensirt sich unter Wasseraustritt leicht und glatt schon bei blofsem Erhitzen und in Abwesenheit von Condensationsmitteln mit je 1 Mol. eines *Aldehyds* oder *Ketons*. Die Condensationsproducte, gelb bis roth gefärbte Substanzen, entsprechen auch in anderer Hinsicht den Indogeniden der Indigoreihe. *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-benzyliden-(5)-pyrazolen*, $C_{17}H_{14}N_2O$, stellt man dar durch Erhitzen äquivalenter Mengen *Phenylmethylpyrazolon* und *Benzaldehyd* im Oelbade auf 140°, bis zur Beendigung der Wasserbildung. Das rothe, anfangs dickflüssige, sodann erstarrende Reactionsproduct bildet aus starker Essigsäure tief orangerothe, bei 106 bis 107° schmelzende Prismen. Die in verdünnten Alkalien und Säuren unlösliche Verbindung wird auch beim Kochen mit diesen kaum verändert, durch Zinkstaub und Eisessig zu einer farblosen Substanz, wahrscheinlich *Phenylmethylbenzylpyrazolon*, reducirt und durch Brom in Eisessiglösung unter Entfärbung in ein nicht näher untersuchtes *Bromid* übergeführt. *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-styrilen-(5)-pyrazolon*, $C_{19}H_{16}N_2O$, aus Alkohol violettrothe, flache Nadel vom Schmelzpunkt 159°, entsteht beim Erhitzen äquivalenter Mengen *Zimmtaldehyd* und *Phenylmethylpyrazolon* auf etwa 140°. Es gleicht in seinem Verhalten vollständig dem Phenylmethylbenzylidenpyrazolon. Durch Kochen von *Phenylmethylpyrazolon* mit überschüssigem reinem *Aceton* am Rückflusskühler, Waschen des Reactionsproductes mit Alkali und zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig erhält man bei 117° schmelzende Nadeln des *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-isopropylen-(5)-pyrazolons* $C_{13}H_{14}N_2O$,

welches in kaltem Alkali, Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in Aether, Benzol und Chloroform löslich ist. Ein farbloser, in kaltem Alkali leicht löslicher und aus Alkohol in hübschen, bei 138° schmelzenden Rauten krystallisirender Körper, das *(4)-Isopropylen-bis-(1)-phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon*, entsteht dagegen beim Kochen *äquivalenter* Mengen von *Aceton* und *Phenylmethylpyrazolon.* Dieses in Wasser unlösliche Condensationsproduct $C_{23}H_{24}N_4O_2 = [C_6H_5N{-}NC{=}(CH_3){-}CH{-}CO]_2{=}C(CH_3)_2$ ist in Säuren leicht, schwer in Chloroform, Aether und Benzol löslich und kann es aus Eisessig umkrystallisirt werden. Beim Erhitzen äquivalenter Mengen *Acetessigäther* und *Phenylmethylpyrazolon* auf 140° entsteht im Sinne der Gleichung $C_{10}H_{10}N_2O + C_6H_{10}O_3 = C_{14}O_{12}N_2O_2 + H_2O + C_2H_6O$ eine Verbindung, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol fast farblose, bei 145° schmelzende Nadeln bildet. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, leicht löslich in Chloroform, Benzol und auch, ohne Veränderung, in warmer, concentrirter Schwefelsäure; sie krystallisirt aus Aether in Prismen, aus Eisessig wie aus heifsem Alkohol in Nadeln. Wird sie mit Ammoniak auf 100° erhitzt, oder mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung gekocht, so bildet sich wieder Phenylmethylpyrazolon. Knorr giebt dem Körper die Constitutionsformel

$$C_6H_5N{-}N{=}C(CH_3){-}C{-}CO\,C(CH_3){=}CH{-}CO.$$

Diazobenzolsalze geben mit alkalischen oder essigsauren Lösungen des *Phenylmethylpyrazolons* leicht *(1)-Phenyl-(3)-methylpyrazolon-(4)-azobenzol*, $C_{16}H_{14}N_4O = C_6H_5N{-}N{=}C(CH_3){-}CH(N{=}NC_6H_5){-}CO$. Man löst das Phenylmethylpyrazolon in Eisessig und setzt unter Eiskühlung und Schütteln langsam die Diazobenzolchloridlösung zu. Der sich sofort in Form eines rothen, krystallinischen Niederschlages ausscheidende Azokörper liefert aus Eisessig prächtige, orangerothe, bei 155° schmelzende Nadeln mit blauem Reflex. Diese sind unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in heifser, verdünnter Natronlauge und lassen sich zweckmäfsig aus

Eisessig und Alkohol umkrystallisiren. Die Lösung in concentrirter Salpetersäure scheidet bei gelindem Erwärmen plötzlich ein hellgelb gefärbtes, unscharf bei 275° schmelzendes *Nitroderivat*, $C_{16}H_{13}N_5O_3$, ab. Die Reduction des Azokörpers mit Zink und Eisessig liefert als Spaltungsproducte Anilin und *Phenylmethyl-(4)-amidopyrazolon* (s. unten). — Nach Beobachtungen von Besthorn entsteht beim Kochen einer alkalischen Lösung des *Phenylmethylpyrazolons* mit *Chloroform* am Rückflufskühler ein aus Alkohol oder Eisessig in orangefarbenen Nadeln vom Schmelzpunkt 180° krystallisirendes, chlorfreies Condensationsproduct; dasselbe ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkalien, sehr leicht in Chloroform, schwieriger in Alkohol und Aether. Ob der Körper zwei oder drei durch Methin verbundene Pyrazolonreste enthält, also nach $(C_{10}H_9ON_2)_3CH$ oder $(C_{10}H_9ON_2)_2CHC_{10}H_8ON_2$ zusammengesetzt ist, konnte mit Sicherheit nicht entschieden werden. Das, die Violursäure der Pyrazolreihe darstellende *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-isonitroso-(5)-pyrazolon*, $C_{10}H_9N_3O_2$, wird am zweckmäfsigsten durch allmähliches Einfliefsenlassen einer Lösung von 2 Thln. Natriumnitrit in die salzsaure Lösung von 5 Thln. *Phenylmethylpyrazolon* unter Kühlung und Umschütteln dargestellt. Das durch einen geringen Aetherzusatz zum Erstarren gebrachte rothe Oel bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heifsem Eisessig prächtige, orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 157°. Durch geringe Verunreinigungen wird dieser sehr herabgedrückt. Bei Wasserbadtemperatur sublimirt die Verbindung in geringem Mafse, über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich. Dafs dieselbe die ihr zugeschriebene Constitution besitzt, geht daraus hervor, dafs sie auch durch Condensation äquivalenter Mengen von *Nitrosoacetessigäther* und *Phenylhydrazin* — am besten in Toluol- oder Eisessiglösung — entsteht. Dieses Isonitrosoderivat, eine einbasische Säure, löst sich leicht in heifsem Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht in Aether, sehr schwer in Wasser und Säuren. Natronlauge fällt aus der wässerigen Lösung einen gelben Niederschlag des *Natronsalzes*; das *Ammoniumsalz* kommt aus der concentrirten, ammoniakalischen Lösung in strahlig gruppirten

Nadeln. Die daraus durch doppelte Umsetzung bereiteten Salze — das des *Silbers* braungelb, die des *Baryums* und *Blei's* gelbroth — erleiden beim Auswaschen mit Wasser Zersetzung. Der aus dem Silbersalz und Jodmethyl bei 100° entstehende *Methyläther* krystallisirt aus Aether in rothen Nädelchen; dieselben lösen sich leicht in Alkohol und Eisessig, sind in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich. Beim Kochen des *Phenylmethylnitrosopyrazolons* mit Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung färbt sich die Flüssigkeit bald tief malachitgrün, dann violettroth. Aus der mit Wasser verdünnten, von Alkohol befreiten Lösung krystallisirt sodann die als *Rubazonsäure* beschriebene Purpursäure der Pyrazolreihe (siehe unten). Das Nitrosoderivat liefert bei vorsichtiger Oxydation mit Salpeter- oder salpetriger Säure *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-nitro-(5)-pyrazolon*, $C_{10}H_9N_3O_3$, die Dilitursäure der Pyrazolreihe, welche auch aus *Phenylmethylpyrazolon* und salpetriger Säure im Ueberschufs gewonnen wird. Zur Darstellung versetzt man eine Eisessiglösung des Nitrosoderivates bis zur vollständigen Entfärbung der gelbrothen Lösung mit concentrirter Salpetersäure und krystallisirt das mit Wasser gefällte, erstarrte, durch Auskochen mit Aether entfärbte Product aus Alkohol um, aus dem es durchsichtige Prismen vom Schmelzpunkt 127 bis 130° bildet. Behufs directer Gewinnung des Nitrokörpers aus Phenylmethylpyrazolon läfst man die Mischung seiner alkalischen Lösung mit überschüssigem, wässerigem Natriumnitrit in heifse, verdünnte Schwefelsäure einfliefsen und krystallisirt das abgeschiedene ölige Product nach dem Waschen mit Aether aus Alkohol. Das stark saure Nitroderivat löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, nicht in Wasser und Säuren. *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-amido-(5)-pyrazolon*, $C_{10}H_{11}N_3O$, das Uramil der Pyrazolreihe, entsteht sowohl aus dem *Phenylmethylnitroso-* und *-nitropyrazolon*, als auch aus *Phenylmethylpyrazolonazobenzol* durch Reduction. Die Unbeständigkeit der Base gegen den Sauerstoff der Luft läfst die Isolirung derselben nicht zu. Ihr *Hydrochlorat* resp. dessen in kleinen, derben Würfeln krystallisirendes *Zinnchloriddoppelsalz* bildet sich beim Auflösen des Nitrosoderivates

in heifser, stark salzsaurer Zinnchlorürlösung; es erleidet beim Waschen mit Salzsäure und Lösen in Wasser Zersetzung; in letzterem löst es sich erst klar auf, dann erstarrt die Lösung unter plötzlicher Abscheidung hübscher Nädelchen des *Hydrochlorats* $C_{10}H_{11}N_3O.HCl$, das durch Waschen mit verdünnter Salzsäure, in welcher es schwer löslich ist, von Zinn befreit wird. Seine wässerige Lösung färbt sich an der Luft unter Abscheidung gleich gefärbter Flocken von Rubazonsäure allmählich roth, sofort aber beim Versetzen mit Alkali. Soll der Lösung die frei gemachte Base mit Aether entzogen werden, so hinterbleibt aus letzterem *Rubazonsäure.* Diese entsteht rasch und glatt durch Oxydation der salzsauren Base mit sauren Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid, Chromsäure, Uebermangansäure, Salpeter- und salpetriger Säure (s. u.). Das *Phenylmethylamidopyrazolon* reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Fehling'sche Lösung erst in der Hitze. *(1)-Phenyl-(3)-methylbenzyliden-(4)-amido-(5)-pyrazolon*, $[C_6H_5\overline{N-N=C(CH_3)-CH(N=CH-C_6H_5)-C}O]$, $C_{17}H_{15}N_3O$, läfst sich am einfachsten durch Versetzen der eisessigsauren Lösung des *Phenylmethylnitrosopyrazolons* mit Zinkstaub bis zur vollständigen Entfärbung, und directes Einfliefsenlassen des Filtrats in eine Eisessiglösung von Bittermandelöl darstellen, wobei sofort eine orangegelbe Färbung auftritt. Bei vorsichtigem Wasserzusatz fällt das Condensationsproduct in glitzernden Blättchen, bei raschem als erstarrendes Harz aus. Aus Essigsäure oder verdünntem Alkohol krystallisirt, besser durch Fällen mit Ligroïn aus Chloroformlösung gereinigt, schmilzt die schwach gelbroth gefärbte Verbindung bei 186°; ihre Lösungen sind intensiver gefärbt. Sie ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Aether, leicht in Alkohol und Chloroform. Alkali löst den Körper mit gelber Farbe, beim Kochen der Lösung erfolgt Abspaltung von Benzaldehyd. — *Rubazonsäure*, $C_{20}H_{17}N_5O_2$, die Purpursäure der Pyrazolreihe,

$$C_6H_5\overline{N-N=C(CH_3)-CH[N=\overline{C-C(CH_3)=N-N(C_6H_5)-C}O]-C}O,$$

entsteht sehr leicht durch Oxydation des *Phenylmethylamidopyrazolons*, ferner bei längerem Kochen des Pyrazolblau's mit

wässerigem Ammoniak, wahrscheinlich unter intermediärer Bildung von *Phenylmethylamidopyrazolon*, und bei der nicht näher verfolgten Einwirkung von Natriummethylat und Jodmethyl auf *Phenylmethylnitrosopyrazolon*. Zur Darstellung versetzt man die Eisessiglösung des letzteren Körpers mit Zinkstaub bis zur Entfärbung, und fügt zu dem Filtrat so lange Eisenchloridlösung oder eines der früher genannten, sauren Oxydationsmittel, als noch rothe Flocken fallen. Der mit Wasser gewaschene Niederschlag bildet nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig rothe, dem sublimirten Alizarin ähnelnde Nadeln vom Schmelzpunkt 181°. Die Rubazonsäure ist fast unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, schwer löslich in Eisessig und Alkohol, löslich in Benzol, Aether und Chloroform, sowie mit tief violetter Farbe in Alkalien und Ammoniak. Das *Ammoniumsalz* ist das Murexid der Pyrazolreihe; es giebt mit Schwermetallsalzlösungen braunrothe bis violette Niederschläge; die Alkalisalze lösen sich leicht in Wasser, schwer in starken Laugen; beim Kochen der alkalischen Lösung tritt unter Umschlagen der Färbung von Violett in Gelb Zersetzung ein. Die gelbe Lösung enthält vermuthlich neben *Phenylmethylamidopyrazolon* das *Kalisalz* der durch Einwirkung des Alkali's auf intermediär gebildetes Phenylmethyl-(4)-ketopyrazolon entstehenden *Phenylhydrazinacetylglyoxylsäure*, $C_6H_5N_2H=C(CH_3)-CO-COOH$. Diese kann nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung mit Aether ausgeschüttelt werden, aus dem sie als gelbe, harzige Masse hinterbleibt. Die rückständige, saure, wässerige Lösung scheidet beim Stehen infolge eines Gehaltes an Phenylmethylamidopyrazolon allmählich wieder Rubazonsäure ab. *Phenylhydrazin* zerlegt die Rubazonsäure in essigsaurer Lösung unter Bildung des *Phenylhydrazin-phenylmethylketopyrazolons* (siehe unten). Als das Isatin der Pyrazolreihe ist das *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-keto-(5)-pyrazolon*, $C_6H_5\overline{N-N=C(CH_3)-CO-CO}$, zu betrachten, welches wahrscheinlich den Hauptbestandtheil der, bei vorsichtiger *Oxydation* des *Phenylmethylpyrazolons*, des *Pyrazolblaues* und der *Rubazonsäure* mit concentrirter Salpetersäure entstehenden Oele bildet. Diese lösen sich in Alkalien mit blut-

rother Farbe auf, welche Reaction zur Erkennung des Phenylmethylpyrazolons dienen kann. Die Anwesenheit des *Phenylmethylketopyrazolons* in den Oxydationsproducten wurde mit Hülfe einiger Abkömmlinge desselben nachgewiesen. Zu diesen gehört die *Di-phenylhydrazin-acetylglyoxylsäure*, $(C_6H_5N_2H)=C(CH_3)-C(C_6H_5N_2H)COOH$, zu deren Darstellung die violettrothe, alkalische Lösung der Rubazonsäure bis zur Entfärbung gekocht, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt wird. Es hinterbleibt eine nicht krystallisirende Säure — wahrscheinlich *Phenylhydrazinacetylglyoxylsäure*, $(CH_3)(C_6H_5N_2H)C-CO-COOH$ —, deren Entstehung aus Phenylmethylketopyrazolon der Bildung von Isatinsäure aus Isatin entspricht. Beim Einfliefsen der in Eisessig gelösten Säure in eine Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin erfolgt sofort Ausscheidung einer gelben, flockigen, aus Alkohol in feinen, verwirrten, gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 212° krystallisirenden Verbindung $C_{16}H_{16}N_4O_2$ der *Di-phenylhydrazin-acetylglyoxylsäure*, welche ihrer Constitution nach der als gelber Farbstoff unter dem Namen Tartrazin[1]) bekannten Di-phenylhydrazin-dioxyweinsäure, $COOH-C(C_6H_5N_2H)-C(C_6H_5N_2H)-COOH$, nahe steht. Wie diese, ist auch die Diphenylhydrazin-acetylglyoxylsäure ein gelber, echter *Farbstoff*, der Seide ähnlich wie das Tartrazin färbt; sie ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, in Alkalien löst sie sich leicht mit gelber Farbe. Beim Einfliefsenlassen der alkalischen Lösung der Säure in verdünnte Essigsäure erhält man braunrothe Flocken vom Schmelzpunkt 155°, die wahrscheinlich identisch sind mit dem *inneren Anhydrid* der *Di-phenylhydrazin-acetylglyoxylsäure*, dem *Phenylhydrazin-(1)-phenyl-(3)-methyl-(4)-keto-(5)-pyrazolon*, $C_{16}H_{14}N_4O$. Dieses entsteht im Sinne der Gleichung $C_{20}H_{17}N_5O_2 + C_6H_8N_2 = C_{16}H_{14}N_4O + C_{10}H_{11}N_3O$, beim Kochen äquivalenter Mengen *Rubazonsäure* und *Phenylhydrazin* in Eisessiglösung, wobei die Farbe der Lösung aus Roth in Orange umschlägt. Auf Wasserzusatz krystallisirt der Körper in goldgelben, obigen Schmelzpunkt zeigenden Nädelchen; er ist in

---

[1]) Dieser JB.: technische Chemie.

kalter Natronlauge unlöslich, wird beim Kochen, wahrscheinlich unter Bildung des *Natronsalzes* der *Di-phenylhydrazin-acetylglyoxylsäure*, mit gelber Farbe aufgenommen und aus der alkalischen Lösung unverändert durch Säuren gefällt. Die Ausbeute beträgt etwa 90 Proc. der Theorie. Das einzige Mittel, den indifferenten Sauerstoff des Phenylmethylpyrazolons zu eliminiren, ist die Destillation mit Zinkstaub, bei welcher als Hauptproduct eine schwache Base, $C_{10}H_{10}N_2$, das *(1)-Phenyl-(3)-methylpyrazol*, aufserdem aber, in Folge tief gehenden Zerfalls, eine ziemlich beträchliche Menge von Zersetzungsproducten entsteht, von welchen Anilin, Benzol, Ammoniak und eine indifferente, für *Cyanmethyl*, C_2H_3N, gehaltene Verbindung [1]) isolirt werden konnte. Das Phenylmethylpyrazol erhält man durch Behandeln des beim Erhitzen einer Mischung von 1 Thl. *Phenylmethylpyrazolon* mit 10 bis 20 Thln. Zinkstaub übergehenden, öligen Productes mit Wasser, dann mit ziemlich starker Salzsäure, und fractionirte Destillation der aus dem salzsauren Auszuge durch Alkali frei gemachten Basen. Der zwischen 180 bis 200° übergehende Antheil enthält fast nur Anilin, der gegen 300° unter theilweiser Zersetzung erhaltene, aufser Spuren dieses Körpers, hauptsächlich das Phenylmethylpyrazol neben geringen Mengen eines durch die Fichtenholzreaction nachweisbaren *Indol-* oder *Pyrazolderivates* und einer unbekannten Substanz. Diese ist durch die bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln erfolgende Bildung eines unbeständigen, tief kornblumenblauen Farbstoffes charakterisirt. Die umständliche Reinigung der Pyrazolbase gelingt am besten unter Benutzung des Umstandes, dafs ihre Salze durch Wasser zerlegt werden. Die schwefelsaure Lösung des nach dem oben geschilderten Verfahren gewonnenen Basengemenges wird mit viel Wasser versetzt, die Pyrazolbase mit beiden, an ihren Reactionen kenntlichen Verunreinigungen mittelst Wasserdampf abgetrieben, das Uebergehende in starker Schwefelsäure gelöst und mit überschüssigem Natriumnitrit

---

[1]) Siedepunkt 84° (Thermometer ganz im Dampf, Drück 749 mm), nach anderen Angaben, JB. f. 1880, 396, liegt derselbe bei 81,6°.

behandelt. Die anfangs tief blau, schliefslich schmutzig braunroth gewordene Lösung, aus der sich ein gelbbrauner, harziger Nitrosokörper absetzt, schüttelt man nach Zusatz von viel Wasser mit Aether aus, wäscht die ätherische Lösung mit Alkali und destillirt das hinterbleibende Oel mit Wasserdampf ab. Spuren noch vorhandener Nebenproducte, welche sich beim Lösen der Base in concentrirten Säuren durch eintretende Blaufärbung zu erkennen geben, können durch Erhitzen der in concentrirter Schwefelsäure gelösten Base bis zur Entfärbung, Zersetzen des Sulfats mit viel Wasser und Abtreiben der Base mit Dampf entfernt werden. Dieselbe erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch; mit *Natrium* in alkoholischer Lösung reducirt, liefert sie einen, die Reaction der Pyrazolinbasen zeigenden, *wasserstoffreicheren*, basischen Körper. Diese Reaction, welche den *sauerstofffreien Pyrazolinbasen* allgemein zuzukommen scheint, besteht darin, dafs sich dieselben in saurer Lösung unter dem Einflusse oxydirender Mittel, wie salpetriger Säure oder Chromsäure, Eisenchlorid u. s. w., in unbeständige, meist fuchsinrothe *Farbstoffe* verwandeln. Die von ihrem Entdecker als *Pyrazolreaction* bezeichnete Reaction läfst sich auch zur Erkennung ganz geringer Mengen *sauerstofffreier Pyrazolbasen* verwerthen, welche durch Reduction in Pyrazolinbasen übergehen. Man löst hierfür einen Tropfen der Pyrazolbase im Reagirglase in wenig Alkohol, wirft in die siedende Lösung ein Stückchen Natrium, verdünnt nach erfolgter Auflösung mit Wasser, säuert an und fügt einen Tropfen Kaliumdichromatlösung hinzu, worauf die Flüssigkeit eine fuchsinrothe Farbe annimmt, wenn die untersuchte Substanz eine Pyrazolbase war. Nur in seltenen Fällen kann man die Reaction zur Erkennung *sauerstoffhaltiger Pyrazolbasen* benutzen; sie versagt gänzlich beim Phenylmethylpyrazolon und Antipyrin, gelingt dagegen sehr gut beim (1)-Phenyl-(3, 4)-trimethylpyrazolon. — Das *Phenylmethylpyrazol*, $C_6H_5\overline{N-N=C(CH_3)-CH=C}H$, siedet unter 42 mm Druck annähernd bei 230°. — Durch *Methylirung* des *Phenylmethylpyrazolons* in methylalkoholischer Lösung bei 100 bis 120° entsteht glatt das wegen seiner kräftigen, antipyretischen Wirkung als *Antipyrin*

bezeichnete, schon früher [1]) beschriebene *(1)-Phenyl-(2,3)-dimethyl-(5)-pyrazolon*, $C_6H_5N-N(CH_3)-C(CH_3)=CH-CO$. Dasselbe kann auch durch Condensation von *Acetessigäther* mit *symmetrischem Methylphenylhydrazin*, wie folgt, dargestellt werden. Man erhitzt äquivalente Mengen beider Körper im Oelbade oder Einschmelzrohre bis zur Beendigung der Wasser- und Alkoholabspaltung auf 130 bis 160°, zieht aus der dicken, öligen Schmelze das Antipyrin mit siedendem Wasser aus und dampft ein. Die Ausbeute ist nicht sehr befriedigend. Das Antipyrin ist bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbar und löst sich, aufser in den früher angegebenen Lösungsmitteln, leicht in heifsem, schwer in kaltem Toluol. Aus Wasser bildet es grofse, wohl ausgebildete, trikline Krystalle. Die Verbindung ist eine starke, einsäurige Base, wird durch Alkalien aus der wässerigen Lösung gefällt und vereinigt sich mit Säuren zu meist leicht in Wasser löslichen, jedoch schwer krystallisirenden Salzen. Das *Pikrat*, $C_{11}H_{12}N_2O . C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet aus Wasser lange, gelbe Nadeln vom annähernden Schmelzpunkt 188°. Das aus saurer Antipyrinlösung mit Ferrocyankalium gefällte *ferrocyanwasserstoffsaure Antipyrin*, $(C_{11}H_{12}N_2O)_2 H_4Fe(CN)_6$, krystallisirt aus heifsem Wasser in kurzen Prismen, das *Platindoppelsalz*, $(C_{11}H_{13}N_2O)_2PtCl_6 . 2H_2O$, in solchen von gelbrother Farbe, die bei etwa 200° unter Zersetzung schmelzen. Die sichersten Reagentien zum *Nachweis* geringer Antipyrinmengen sind Eisenchlorid und Natriumnitrit. Durch ersteres wird in neutraler Lösung eine tief braunrothe, durch letzteres in schwach saurer Lösung eine intensiv smaragdgrüne Färbung hervorgerufen. Das Antipyrin ist isomer mit dem (1)-Phenyl-(3,4)-dimethyl-(5)-pyrazolon (S. 1699), unterscheidet sich von diesem aber durch den Mangel saurer Eigenschaften. Knorr glaubt, dafs die Bildung des Antipyrins aus Phenylmethylpyrazolon am besten durch die Annahme erklärt werde, es entstehe vorübergehend ein Additionsproduct $C_6H_5N-N(CH_3)-CJ(CH_3)-CH_2-CO$ oder $C_6H_5N-N(CH_3)J=C(CH_3)-CH_2-CO$, welches sich spontan

[1]) JB. f. 1884, 875, 878 (Dimethyloxychinizin).

in jodwassersoffsaures Antipirin umlagere. *Methylantipyrin* oder *(1)-Phenyl-(2, 3, 4)-trimethylpyrazolon*, $C_{12}H_{14}N_2$, bildet sich beim Erhitzen gleicher Gewichtstheile *(1)-Phenyl-(3,4)-dimethylpyrazolon*, Jodmethyl und Methylalkohol auf 100 bis 110° unter Druck. Aus der durch Kochen mit schwefliger Säure entfärbten Reactionsmasse wird, nach dem Abdestilliren des Alkohols, die Base durch Natronlauge gefällt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Sie hinterbleibt aus diesem als gelbes, unter 153 mm Druck constant bei 286° (Thermometer ganz im Dampf) siedendes, nach einiger Zeit erstarrendes Oel. Die Krystalle schmelzen zwischen 82 und 83°. Die Base löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform, schwer in Aether, Ligroïn und concentrirter Natronlauge. Neutrales Eisenchlorid färbt ihre wässerige Lösung violettroth; aus saurer Lösung fällt Ferrocyankalium einen weifsen, krystallinischen Niederschlag. Das schwer lösliche *Pikrat* erscheint aus der heifsen, wässerigen Lösung anfänglich als Oel, erstarrt aber bald zu kugeligen Aggregaten seidenweicher gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 94°. Das Methylantipyrin unterscheidet sich vom Antipyrin durch sein indifferentes Verhalten gegen alle Reagentien, welche die Methingruppe verändern, z. B. salpetrige und Salpetersäure; durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser und die Nichtflüchtigkeit mit Wasserdampf von dem ihm isomeren (1)-Phenyl-(3, 4)-trimethylpyrazolon (S. 1699). — *Bis-antipyrin*,

$$[C_6H_5\overline{N-N(CH_3)-C(CH_3)=C-CO}]_2 = C_{22}H_{22}N_4O_2,$$ wird aus dem *Bis-phenylmethylpyrazolon* (s. o.) so dargestellt, wie das Antipyrin aus dem Phenylmethylpyrazolon; es entsteht auch bei der *Methylirung* des *Bis-phenylmethylpyrazolons* in alkalischer Lösung, wobei eigentlich die Bildung von Bis-(1)-phenyl-(3, 4)-dimethylpyrazolon zu erwarten wäre. Zur Gewinnung der Verbindung kocht man *Bis-phenylmethylpyrazolon* (15 Thle.) in einer aus 2 Thln. metallischen Natriums bereiteten, methylalkoholischen Methylatlösung mit überschüssigem Jodmethyl bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, treibt den Alkohol ab, löst die rückständige Masse in schwefliger Säure und fällt das Bis-antipyrin mit Natronlauge. Die harzige Masse wird mit Chloroform ausgezogen und

aus Methylalkohol umkrystallisirt, aus dem die Verbindung in derben Krystallen vom Schmelzpunkt 245° erscheint. Bis-antipyrin ist fast unlöslich in Wasser, Alkali und Aether, schwer löslich in Alkohol und Toluol, leicht in Chloroform; sein ausgesprochen basischer Charakter unterscheidet es von dem isomeren Bis-(1)-phenyl-(3, 4)-dimethylpyrazolon. Seine charakteristischen Salze sind das *Pikrat* und das *Hydrochlorat*; ersteres krystallisirt aus Alkohol in feinen, (unscharf) bei 161° schmelzenden Nadeln, letzteres, $C_{22}H_{22}N_4O_2 . 2 HCl . 2 H_2O$, aus Salzsäure in grofsen, wohl ausgebildeten, monoklinen Krystallen, die beim Trocknen neben Wasser auch Salzsäure verlieren. Das *Platindoppelsalz*, von der eigenthümlichen Zusammensetzung $(C_{22}H_{22}N_4O_2HCl)_2 PtCl_4 . C_{22}H_{22}N_4O_2 . 2 HCl$, erscheint aus verdünnter Salzsäure in orangerothen, derben, bei 232 bis 236° unter Zersetzung schmelzenden Prismen. *Antipyrin* giebt in concentrirter saurer Lösung mit wässerigem Natriumnitrit einen grünen, krystallisirten, nach dem Trocknen den Farbenton des Schweinfurter Grüns besitzenden Niederschlag von *Nitrosoantipyrin*, $C_6H_5\overline{N-N(CH_3)-C(CH_3)=C(NO)-C}O$[1]. In sehr verdünnten Lösungen entsteht nur eine grüne Färbung, welche das Antipyrin bei einer Verdünnung von 1 : 100000 noch gut erkennen läfst. Ueberschüssige salpetrige Säure ist zu vermeiden, auch darf die Lösung nicht zu sauer sein. Nitrosoantipyrin verpufft beim Erhitzen auf 200°. Eine mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure erwärmte Probe giebt nach dem Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Aetzkali eine rothe Lösung. Das Nitrosoderivat löst sich in Säuren und fällt beim Neutralisiren wieder unverändert aus; Wasser, Alkohol und Chloroform nehmen es schwer, Aether nicht auf. Aus Wasser bildet es grüne Zwillingskryställchen, aus Alkohol hübsche, grüne Quadrate. Mit Säuren, Alkohol und Alkali gekocht, erleidet es Zersetzung, durch letzteres sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur; die beim Stehen mit Alkali in der Kälte allmählich sich bildende gelbbraune Flüssigkeit trübt sich beim Kochen unter Abscheidung eines durch Wasserdampf isolir-

[1]) Vgl. JB. f. 1884, 878 (Isonitrosoantipyrin).

baren, rothen Oels, das identisch ist mit dem *symmetrischen Methylphenylhydrazin* (Hydrazomethylphenyl) von Tafel [1]). Dasselbe reducirt Fehling'sche Lösung, liefert mit Quecksilberoxyd flüchtiges, charakteristisch riechendes *Methylazophenyl* [1]) und dieses bei der Reduction wieder den ursprünglichen Körper. Das *Oxalat* dieser Base krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, das *Sulfat* ist darin schwer löslich und schmilzt in Uebereinstimmung mit Tafel's Angaben bei 180°. Bei Einwirkung von Reductionsmitteln, wie Zinkstaub, wird die grüne Eisessiglösung des Nitrosoantipyrins erst roth, dann farblos, indem eine basische, gegen Oxydationsmittel sehr empfindliche Verbindung, wahrscheinlich *Amidoantipyrin*, entsteht, das auch durch Reduction aus dem *Nitroantipyrin*, $C_{11}H_{11}N_3O_3$ [1]), hervorgeht. Dieses, $C_6H_5\overline{N-N(CH_3)-C(CH_3)=C(NO_2)-C}O$ eine bei 273° schmelzende, schwach basische Substanz, entsteht aus Antipyrin und Nitrosoantipyrin mit warmer, concentrirter Salpetersäure. *Benzylidenbisantipyrin* [2]), $[C_6H_5\overline{N-N(CH_3)-C(CH_3)=C-C}O]_2=CHC_6H_5 = C_{29}H_{28}N_4O_2$, wird erhalten, wenn man zur Lösung von *Antipyrin* in *Bittermandelöl* concentrirte Salzsäure fügt, die entstandenen feinen, weifsen Nadeln aus Salzsäure umkrystallisirt und durch Natronlauge die anfangs ölige Base abscheidet. Aus Aether oder verdünntem Alkohol krystallisirt es in diamantglänzenden, bei 201° schmelzenden Krystallen. *Antipyrindibromid*, $C_{11}H_{12}N_2OBr_2 = C_6H_5\overline{N-N(CH_3)-CBr(CH_3)-CHBr-C}O$, läfst sich in reinem Zustande nicht gewinnen; das nach Zusatz von 1 Mol. Brom zur Chloroformlösung des Antipyrins durch Aether ausfallende *Dibromadditionsproduct* spaltet sehr leicht Bromwasserstoff ab und geht in *Bromantipyrin* über; es schmilzt unscharf bei 150°, ist unlöslich in Aether und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Kaltes Wasser zersetzt es sofort in Bromwasserstoff und Bromantipyrin. Das Dibromid ist als ein Derivat des Pyrazins, des vollständig reducirten Pyrazolkerns, zu be-

---

[1]) JB. f. 1885, 1107; als Nebenproduct entstanden glänzende, der alkalischen Lösung durch Aether entziehbare, bei 175° schmelzende Blättchen. — [2]) JB. f. 1884, 879.

trachten. *Monobromantipyrin*, $C_6H_5N-N(CH_3)-C(CH_3)=CBr-CO$ $= C_{11}H_{11}N_2OBr$, der aus *Antipyrindibromid* sofort durch blofse Berührung mit Wasser, unter Austritt von Bromwasserstoff hervorgehende, ölige Körper, krystallisirt aus viel heifsem Wasser in prächtigen, bei 117° schmelzenden Nadeln. Er verhält sich, da der Wasserstoff der Methingruppe des Antipyrins in ihm durch Brom ersetzt ist, indifferent gegen salpetrige und Salpetersäure, ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heifsem Toluol, schwer löslich in Aether und Wasser; am zweckmäfsigsten wird er aus letzterem oder aus Toluol umkrystallisirt. Alkoholisches Kali entzieht ihm beim Erhitzen auf 100° das Brom, unter Bildung bis jetzt nicht näher studirter Producte.

Knorr theilte auch mit, dafs Er das früher in Gemeinschaft mit Blank[1]) beschriebene *Isomethyldiphenylpyrazol*, $C_{16}H_{14}N_2$, nunmehr auch bei directer Einwirkung von *Benzalaceton* auf *Phenylhydrazin* gewonnen hat, wobei zunächst glatt *Benzalacetonphenylhydrazin*, $C_6H_5NHN=C(CH_3)-CH=CH-C_6H_5$, als hübsch krystallisirender, bei 156° schmelzender Körper entstand, der bei der Destillation unter Verlust zweier Wasserstoffatome in das *Diphenylmethylpyrazol*, $C_6H_5N-N=C(CH_3)-CH=C(C_6H_5)$, überging. Daneben bildete sich durch Umlagerung in reichlicher Menge ein noch näher zu untersuchendes Isomeres des Benzalacetonphenylhydrazins, das *Diphenylmethyldihydropyrazol*, $C_6H_5N-N=C(CH_3)-CH_2-CH(C_6H_5)$. Dasselbe gleicht seinem Isomeren hinsichtlich des vorzüglichen Krystallisationsvermögens und seiner grofsen Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel, durch welche beide in unbeständige, violettrothe Farbstoffe übergeführt werden, welches Verhalten zur Erkennung dieser Basen dienen kann. Aus dem *Hydrazid* der *Zimmtsäure*, Schmelzpunkt 183°, gewann Derselbe bei der Destillation eine bei 251° schmelzende Substanz, $C_{15}H_{12}N_2O$, die Er für ein Pyrazolderivat der Formel $C_6H_5N-NH-CO-CH=C(C_6H_5)$ hält. — Auch E. Fischer hat, nach von Knorr erwähnten, privaten Mittheilungen, aus *Phenylhydrazin*

[1]) JB. f. 1885, 1111.

und verschiedenen *einfachen*, *ungesättigten Ketonen* und *Aldehyden*, z. B. *Mesityloxyd*, *Acroleïn*, eine Reihe von Pyrazolabkömmlingen gewonnen.

N. Ossipoff[1]) erhielt durch Chloriren von *Acetessigäther* bei einer Temperatur von 18 bis 20° fast nur den schon von Allihn[2]) beschriebenen *Monochloracetessigäther* in nicht ganz reinem Zustande, Siedepunkt 192 bis 198°; bei 10° dagegen aus 10 g des Aethers 5 g eines zwischen 208 bis 212°, sowie etwa 8 g eines zwischen 212 bis 234° destillirenden Productes, sowie durch Chlorirung bei der Temperatur des siedenden Wassers eine vollständig zwischen 208 bis 212° übergehende Flüssigkeit.

Derselbe[1]) untersuchte die Einwirkung von *Natracetessigäther* auf *Dichloressig-* und *Dichloracetessigäther* ohne wesentliches Resultat. Aus ersterem erhielt Er eine dickliche, nach längerem Stehen krystallinisch gewordene, hygroskopische Masse, deren anfänglicher Chlorgehalt von 21,04 Proc., bei mehrmonatlichem Aufbewahren der Substanz im Exsiccator, auf 5,93 Proc. fiel.

A. Delisle[3]) machte eine kurze Mittheilung über die energisch und unter reichlicher Entwickelung von Salzsäuregas verlaufende Einwirkung von 1 Mol. Zweifach-Chlorschwefel auf 2 Mol. *Acetessigester*. Das alsbald zu einer festen krystallinischen Masse erstarrende Reactionsproduct liefert nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol farblose, dünne, schön glänzende, in Aether nur schwer, in Wasser nicht lösliche Prismen einer neutralen Substanz. Dieselbe löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Barytwasser unter Bildung eines Baryumsalzes, wird bei 75° weich, ist jedoch erst bei 90 bis 91° vollständig geschmolzen und besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_6S$. Weitere Mittheilungen über diesen Körper und die Einwirkung des Schwefelchlorürs auf die Aether organischer Säuren stellt Derselbe in Aussicht.

M. Conrad und W. Epstein[4]) studirten, behufs Klärung der über die Constitution amidirter Acetessigäther herrschenden,

---

[1]) Chem. Centr. 1887, 1250 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1878, 708. — [3]) Ber. 1887, 2008. — [4]) Daselbst, S. 3052.

verschiedenen Anschauungen [1]) die Einwirkung des Ammoniaks auf *Acetessigäther* und dessen *Derivate*. Sie empfehlen zur Amidirung dieser Verbindungen, in den abgekühlten, mit etwa dem doppelten Volum Aether verdünnten Ester Ammoniak einzuleiten, nachdem man in der Mischung zur Erhöhung der Absorptionsfähigkeit etwas gepulvertes Ammonnitrat suspendirt hat. Nach diesem Verfahren resultirten aus 4,9 g *Acetessigsäure-Methyläther* und etwa 3 g Ammonnitrat, durch Einleiten des Gases bis zur Verflüssigung des Salzes, zweitägiges Stehen des Productes in verschlossenen Gefäßen und Verdunsten des Aethers, 3,5 g *Amidoacetessigsäure-Methyläther*, $CH_3-C(NH_2)=CH-COOCH_3 = C_5H_9NO_2$. Aus Weingeist umkrystallisirt, schmilzt die feste, weiße, sublimirbare Verbindung bei 85°; aus heißem Wasser kommt sie in stark glänzenden, farblosen, centimeterlangen Prismen. Aus dem schon von Brandes [2]) beschriebenen *Methylacetessigsäure-Methyläther* gewannen Sie den zwischen 58 und 59° schmelzenden *Amidomethylacetessigsäure-Methyläther*, $CH_3-C(NH_2)=C(CH_3)-COOCH_3$; Sie empfehlen zur Darstellung des ersteren und auch der übrigen *mono-* und *disubstituirten Acetessigsäure-Methyläther*, das Natrium nicht in Weingeist, sondern in *Methylalkohol* zu lösen, weil derart eine Umwandlung des Methyläthers in den Aethyläther vermieden wird. Den von Ihnen beobachteten, umgekehrten Vorgang, daſs z. B. der *Acetessigsäure-Aethyläther* durch eine Methylalkohollösung von *Natriummethylat* in die *Methyl*verbindung übergeführt wird, haben Sie mit Rücksicht auf die einschlägigen Untersuchungen von Isbert [3]) und Purdie [4]) nicht näher verfolgt. Sie erhielten ferner durch Versetzen von 11,6 g *Acetessigsäure-Methyläther* mit einer Lösung von 2,3 g Natrium in 25 g Methylalkohol, Zufügen der berechneten Menge Aethyljodür zu der noch warmen Mischung und kurzes Erhitzen den *Aethylacetessigsäure-Methyläther* vom Siedepunkt 186 bis 188°, und aus diesem den in einer Kältemischung zu weiſsen Blättchen erstarrenden *Amidoäthylacetessigsäure-Methyläther*, $CH_3-C(NH_2)=C(C_2H_5)-COOCH_3$

---

[1]) JB. f. 1866, 306; f. 1882, 844; f. 1884, 1116. — [2]) JB. f. 1866, 305. — [3]) JB f. 1886, 1328. — [4]) Dieser JB. S. 1553.

$=C_7H_{13}NO_2$, welcher, durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, constant bei 36 bis 37° schmilzt. Im Gegensatze zu den Angaben von Brandes[1]) entstanden keine Nebenproducte; Sie erklären diesen Widerspruch durch die Annahme, Brandes habe mit einem stark durch Acetessigsäure-Methyläther verunreinigten Ausgangsmaterial operirt, aus dem natürlich auch die oben beschriebene, bei 85° schmelzende Amidoverbindung hervorging; die Identität des von Brandes wegen geringer Verunreinigungen nicht im festen Zustande erhaltenen *Aethylmethyldiacetamids*[2]) mit dem *Amidoäthylacetessigsäure-Methyläther* scheint Ihnen unzweifelhaft. Dieselben fanden ferner, dafs Natrium in den *Amidoacetessigäther* eingeführt und durch Austausch des Metalls leicht *Amidoalkylacetessigester* erhalten werden können. Als Ausgangsmaterial benutzten Sie den, nach den Angaben von Collie[3]) bereiteten *Amidoacetessigsäure-Aethyläther*, der, durch Destillation im Vacuum gereinigt, bei 37° und nicht bei 34°[3]) schmilzt. Drahtförmiges Natrium (1 Atom) wirkt auf den mit wenig Aether gemischten Ester (1 Mol.) unter starker Wasserstoffentwickelung; bei guter Abkühlung und auf Zusatz einer gröfseren Aethermenge erhält man *Amidonatracetessigäther* als weifse, schleimige Masse, durch kurzes Erhitzen dieses Productes mit Jodmethyl und Zusatz von Wasser eine ätherische Schicht von *Amidomethylacetessigäure-Aethyläther*, $CH_3-C(NH_2)=C(CH_3)-COOC_2H_5 = C_7H_{13}O_2N$. Derselbe hinterbleibt daraus in Form einer weifsen, in Aether, Alkohol und Ligroïn leicht löslichen Masse. Die aus diesen Lösungsmitteln erhaltenen, scharf riechenden und schmeckenden Krystalle schmelzen bei 52°, verdunsten merklich bei gewöhnlicher Temperatur, sind leicht sublimirbar und identisch mit dem aus *Methylacetessigsäure-Aethyläther* und Ammoniak sich bildenden Körper. Kochende *Salzsäure* spaltet den *Amidomethylacetessigsäure-Aethyläther* in Chlorammonium und *Methylacetessigäther*, woraus hervorgeht, dafs das Natriumatom resp. die Methylgruppe nicht an den Stickstoff gebunden sein kann. — Der schon von Geuther[4]) erhaltene *Amidoäthylacetessigsäure-Aethyläther*, CH_3

[1]) l. c. — [2]) JB. f. 1866, 307. — [3]) JB. f. 1884, 1116. — [4]) JB. f. 1863, 325.

$-C(NH_2)=C(C_2H_5)-COOC_2H_5$, bildet weifse Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 60°. Auch in *Diäthylacetessigäther* haben Dieselben wiederholt Ammoniak eingeleitet und ein Oel von unverändertem Siedepunkt erhalten, woraus Sie schliefsen, dafs die *Amidoacetessigester* als *Amidocrotonsäureester* und nicht als Imidobuttersäurederivate aufzufassen seien; die von Kuckert[1]) ausgeführten Synthesen des *Monomethyl-* und *Diäthylamidoacetessigäthers* sprechen in gleichem Sinne. Mit Eis gekühlter *Dichloracetessigäther* lieferte Ihnen bei der Behandlung mit gasförmigem Ammoniak keinen Amidoester, sondern zerfiel im Sinne der Gleichung $CH_3-CO-CCl_2-COOC_2H_5 + NH_3 = CH_3-CONH_2 + CHCl_2-COOC_2H_5$ in Acetamid und *Dichloressigäther* (Siedepunkt 156°). Dagegen wurde aus *Acetsuccinsäure-Aethyläther* ein, glänzend weifse Prismen vom Schmelzpunkt 72° bildendes Amidoderivat, $C_{10}H_{17}NO_4$, der *Amidoacetsuccinsäure-Aethyläther*, $(CH_3)C(NH_2)=C(COOC_2H_5, CH_2-COOC_2H_5)$, erhalten. Nachfolgende Zusammenstellung zeigt das merkwürdige Verhalten der Amidoacetessigester hinsichtlich ihrer Schmelzpunkte:

$CH_3-C(NH_2)=CH-COOCH_3$ . .	85°	$CH_3-C(NH_2)=CH-COOC_2H_5$ . .	37°
$CH_3-C(NH_2)=C(CH_3)-COOCH_3$	59°	$CH_3-C(NH_2)=C(CH_3)-COOC_2H_5$	52°
$CH_3-C(NH_2)=C(C_2H_5)-COOCH_3$	37°	$CH_3-C(NH_2)=C(C_2H_5)-COOC_2H_5$	60°

Auch Th. Peters[2]) hat Studien über die Einwirkung des (wässerigen) Ammoniaks auf *alkylirte Acetessigsäurealkylester* und den Einflufs von Alkoholen auf die Carboxylalkylgruppen der Acetessigester unternommen. Als Er versuchte, *Aethylacetessigsäure-Methyläther* mittelst Natriumäthylat und Jodäthyl aus Acetessigsäure-Methyläther in äthylalkoholischer Lösung darzustellen, erhielt Er statt des erwarteten Productes *Aethylacetessigsäure-Aethyläther*. Der Methyläther entstand dagegen, wenn in methylalkoholischer Lösung operirt oder statt des Aethylalkohols Benzol verwendet wurde; im letzteren Falle erfolgte, wegen der Unlöslichkeit des *Natracetessigsäure-Methyläthers* in Benzol, die Umsetzung nur sehr langsam, unvollständig und unter theilweiser Zersetzung. Beim Stehen des *Aethylacetessigsäure-Methyläthers* mit 3 bis 4 Vol. concentrirten wässerigen Ammoniaks unter häufigem Schütteln resultirte

[1]) JB. f. 1885, 1351. — [2]) Ber. 1887, 3318.

ein, schliefslich noch ein Drittel seines ursprünglichen Volums betragendes, in einer Kältemischung nicht erstarrendes Oel, $C_7H_{13}O_2N$, welches Peters für identisch hält mit dem bei 36 bis 37° schmelzenden *Amidoäthylacetessigsäure-Methyläther* von Conrad und Epstein[1]); die über der öligen Schicht befindliche, klare, wässerig-ammoniakalische Flüssigkeit enthielt das *Aethylacetessigsäureamid* Geuther's[2]), $CH_3-COCH(C_2H_5)CONH_2$, welches in geruchlosen, nadelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 96° isolirt wurde.

Die Angabe von Brandes[3]), wonach als zweites Product bei der Reaction ein bei 83° schmelzendes Amid, $C_5H_9O_2N$, entsteht, bestätigte sich nicht. Peters glaubt, in den Versuchsergebnissen einen neuen Beweis dafür gefunden zu haben, dafs dem *Aethylacetessigäther* die Constitution $CH_3-CO-CH(C_2H_5)-COOC_2H_5$ zukomme, auch schliefst Er sich der Ansicht von Conrad und Epstein[4]), die Brandes'sche Verbindung $C_5H_9O_2N$ sei nichts als Amidoacetessigsäure-Methyläther gewesen, nicht an. Die abweichenden Resultate führt Er auf die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen zurück, da *gasförmiges* Ammoniak nach Collie[5]) wie nach Conrad und Epstein fast ausschliefslich den Amidoester, *wässeriges* unter den oben beschriebenen Verhältnissen aber zwei Producte, einen Amidoester und ein Säureamid erzeuge. *Aethylacetessigsäure-Aethyläther* lieferte Ihm bei der Behandlung mit concentrirtem, *wässerigem Ammoniak* die beiden Geuther'schen[6]) Amide, von welchen das in Wasser leicht lösliche Product vom Schmelzpunkt 96°[7]) das *Amid* der *Aethylacetessigsäure* vorstellt; *Methylacetessigsäure-Aethyläther* ebenfalls zwei Producte, den *Amidomethylacetessigsäure-Aethyläther* von Conrad und Epstein[8]) — Schmelzpunkt 53° — und das *Amid* der *Methylacetessigsäure*, $CH_3-CO-CH(CH_3)-CONH_2$, weifse, seidenglänzende, bei 73° schmelzende Nadeln. Der noch nicht beschriebene, von Peters in bekannter Weise aus Natracetessigäther und Isoamyljodid in äthylalkoholischer Lösung bereitete, zwischen 227 bis 228° (un-

[1]) Dieser JB. S. 1720. — [2]) JB. f. 1863, 323. — [3]) JB. f. 1866, 305. — [4]) Dieser JB. S. 1721. — [5]) JB. f. 1884, 1116. — [6]) JB. f. 1863, 323. — [7]) Nach Geuther 90°. — [8]) S. 1721.

corr.) siedende *Isoamylacetessigsäure-Aethyläther*, $C_{11}H_{20}O_3$, gab bei analoger Behandlung mit Ammoniak ein in Kältemischungen erstarrendes Oel (Amidoester?) und ein bei 127 bis 128° (uncorr.) schmelzendes Säureamid (?), der *Isobutylacetessigäther* ein noch nicht fest erhaltenes, in Wasser unlösliches Oel und darin lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 85°. Die Entstehung der erwähnten, bei 73, 85 und 127° schmelzenden Säureamide scheint beweisend dafür, dafs unter den obwaltenden Umständen die von Brandes (l. c.) beobachtete Reaction nicht eintritt. Die von Anderen [1]) gemachte Angabe, wonach *Diäthylacetessigsäure-Aethyläther* sich gegen Ammoniak indifferent verhalte, fand Peters bestätigt; mit gasförmigem Ammoniak und besonders beim Erhitzen mit völlig wasserfreiem, alkoholischem Ammoniak auf 180° unter Druck, entstand *carbaminsaures Ammoniak*. — Derselbe ist durch Seine oben mitgetheilte Beobachtung, dafs die Methylgruppe des Aethylacetessigsäure-Methyläthers unter Umständen durch die Aethylgruppe verdrängt wird, und auch durch die Beobachtungen von Friedel und Crafts [2]) veranlafst worden, im Einverständnifs mit Purdie [3]) das Verhalten des Acetessigäthers in ähnlicher Richtung zu prüfen. In der That ging, bei längerem Stehenlassen von je 30 g *Acetessigäther* mit 150 g *Methyl-* resp. 150 g *Isobutylalkohol* und je 0,5 g Natrium, der Acetessigsäure-Aethyläther fast vollständig in den entsprechenden *Methyl-* und *Isobutyläther* über; in kürzerer Zeit erfolgte die Ueberführung in den Isobutyl- resp. Methylester beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Letztere beiden konnten auch ohne Natrium durch Erhitzen auf dem Oelbade mit den betreffenden Alkoholen erhalten werden; ferner entsteht auf diese Weise aus dem *Aethylacetessigsäure-Aethyläther* der *Aethylacetessigsäure-Isoamyläther*. Die Umsetzung des *Acetessigsäure-* und *Aethylacetessigsäure-Aethyläthers* in die entsprechenden Methyläther gelingt dagegen in Abwesenheit von Natrium nicht, bei letzterem auch in Gegenwart dieses Metalls nur unvollständig. Durch Erhitzen von *Aethylacetessigsäure-Aethyläther* mit *Isobutylalkohol* und wenig Natrium hat Peters noch den zwischen 211

---

[1]) Dieser JB. S. 1721. — [2]) JB. f. 1864, 460. — [3]) Dieser JB. S. 1553.

bis 215° (uncorr.) siedenden *Aethylacetessigsäure-Isobutyläther*, $CH_3-CO-CH(C_2H_5)-COOC_4H_9$, dargestellt. Er empfiehlt diese allerdings nicht quantitative Methode, insbesondere zur Gewinnung kohlenstoffreicherer Ester der Acetessig- und Aethylacetessigsäure gegenüber den bisher üblichen Methoden. Die Reactionsproducte sind auch ohne Anwendung von Natrium stets rothbraun gefärbt, und es hinterbleiben, besonders bei der ersten Destillation, dunkle Schmieren, aufserdem entstehen etwas höher und nicht constant siedende Nebenproducte. Das Studium der Einwirkung von Ammoniak auf alkylisirte Acetessigester reservirte sich Peters noch auf einige Zeit.

N. Colli[1]) (J. N. Collie?) hat den Vorgang der Condensation des *Amidoacetessigäthers*[2]) mittelst *Salzsäure* jetzt näher verfolgt. Während dieser Körper, für sich erhitzt, im Sinne der Gleichung $2C_6H_{11}NO_2 = C_{10}H_{13}NO_3 + C_2H_5OH + NH_3$ geringe Mengen von *Oxylutidincarbonsäure-Aethyläther*, mit Paraldehyd und etwas Schwefelsäure versetzt, *Dihydrocollidindicarbonsäure-Aethyläther*[3]) liefert, bildet sich beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische oder Benzollösung ein öliges, über Schwefelsäure zu harten, weifsen, leicht zerfliefslichen Krystallen erstarrendes, in Wasser lösliches *Additionsproduct*, $C_6H_{11}NO_2 . HCl$, dessen wässerige Lösung sauer reagirt und sich beim Erwärmen in *Acetessigäther* und Salmiak zersetzt. Für sich erhitzt, schmilzt das Additionsproduct und bei ca. 130° scheidet sich daraus unter Aufschäumen der Masse Salmiak ab; beim Versetzen des erkalteten Rückstandes mit Wasser verwandelt sich das Ganze in eine Krystallmasse. Geringe Mengen eines Harzes und das Ammonsalz werden durch Kochen mit Wasser und Filtriren entfernt. Beim Abkühlen fällt eine mit dem Oxylutidincarbonsäure-Aethyläther *isomere Substanz*, $C_{10}H_{13}NO_3$, als voluminöse, aus feinen, bei 137° schmelzenden Nadeln bestehende Masse. Die Verbindung wird aus ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser unverändert abgeschieden; beim Erhitzen mit festem Kalihydrat destillirt unter Ammoniakentwickelung ein nach

[1]) Ber. 1887, 445. — [2]) JB. f. 1882, 844; f. 1884, 1116; dieser JB. S. 1721. — [3]) JB. f. 1884, 1117.

Pyridin riechendes Oel; beim Erwärmen mit starker Potaschelösung löst sie sich ohne Ammoniakentwickelung unter Austritt von Alkohol auf und es entsteht das *Kaliumsalz* einer *neuen Säure*, $C_8H_9NO_3$, die beim Ansäuern als krystallinisches Pulver fällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Auf etwa 300° erhitzt, zerfällt sie unter Abgabe von Kohlensäure in eine bei 176° schmelzende, ohne Zersetzung bei 306,5° siedende, weifse, krystallinische Substanz, C_7H_9NO, die in jeder Beziehung mit dem *Pseudolutidostyril* von Hantzsch[1]) aus Methyldicarboxycollidiniumhydrat übereinstimmt. Beim Erhitzen von 1 Mol. *salzsaurem Amidoacetessigsäure-Aethyläther* mit 1 Mol. des *Amidoäthers* verlief die Reaction scheinbar wie oben geschildert; durch Auskochen mit Wasser wurde jedoch eine zweite, nicht bei 137°, sondern bei 165° schmelzende *isomere Verbindung* der Formel $C_{10}H_{13}NO_3$ erhalten. Dieselbe entwickelte, mit kaustischem Kali erhitzt, kein Ammoniak; aus der Lösung fiel durch Schwefelsäure eine weifse, krystallinische *Säure*, $C_8H_9NO_3$, die aus Alkohol prächtige, blattartige Tafeln bildete, bei 180° unter Kohlensäureentwickelung schmolz und ebenfalls das oben beschriebene *Pseudolutidostyril*, Schmelzpunkt 176°, lieferte. Die Bildung des Carboxyläthers des Pseudolutidostyrils erfolgt im Sinne der Gleichung $(CH_3)C(NH_2.HCl)=CH-COOC_2H_5 + (CH_3)C(NH_2)=CH-COOC_2H_5 = (CH_3)C-C(COOC_2H_5)=C(CH_3)-NH-CO-CH + C_2H_5OH + NH_4Cl$; die Entscheidung der Frage, ob derselbe durch die Substanz vom Schmelzpunkt 137° oder die vom Schmelzpunkt 165° repräsentirt wird und das Studium der Einwirkung anderer Halogenverbindungen auf das Amid des Acetessigäthers, behält sich Derselbe vor.

Die Darstellung von *Cyanacetessigäther*[2]) gelingt nach J. W. James[3]) in folgender Weise: 50 g (1 Mol.) *Monochloracetessigsäure-Aethyläther* (Siedepunkt 195 bis 197°) — bereitet nach Mewes[4]) durch Einleiten von Chlor in gut abgekühlten Acet-

[1]) JB. f. 1884, 634; hier ist der Schmelzpunkt mit 180°, der Siedepunkt zu 303 bis 305° angegeben. — [2]) Vgl. die JB. f. 1885, 841 beschriebene Verbindung. — [3]) Ann. Chem. 240, 61; Chem. Soc. J. 51, 287. — [4]) Ann. Chem. 245, 58 (1888).

essigäther, bis zu einer Gewichtszunahme von 30 g für je 100 g — werden in einer Flasche mit 40 g (2 Mol.) fein gepulverten Cyankaliums und 700 ccm 99,5 procentigen Alkohols unter häufigem Schütteln einige Stunden hingestellt; schliefslich wird eine Stunde im Wasserbade erwärmt, die tiefbraune Lösung vom Chlorkalium abfiltrirt und der Alkohol verjagt. Das Destillat enthält grofse Mengen von Blausäure. Den abgeprefsten Rückstand wäscht man mit kaltem Alkohol und krystallisirt ihn oft aus starkem, zuletzt aus 90 procentigem Alkohol um. Man erhält derart sehr lange, dünne, bitter schmeckende Nadeln von reinem *Kaliumcyanacetessigsäure-Aethyläther*, die sich nach James in zwei Phasen: I. $CH_2Cl-C(OH)=CH-COOC_2H_5 + KCN = CH_2Cl-C(OK)=CH-COOC_2H_5 + HCN$; II. $CH_2Cl-C(OK)=CH-COOC_2H_5 + KCN = CH_2(CN)-C(OK)=CH-COOC_2H_5 + KCl$, bilden sollen. Dieselben sind unlöslich in Aether und Benzol, welche Flüssigkeiten die braunen, anhängenden Verunreinigungen nicht entfernen. Die geringe Ausbeute von 1 bis 2 g reinen Salzes aus 50 g der Chlorverbindung erklärt sich durch den Umstand, dafs die Verbindung schon beim Auflösen in Alkohol, in welchem sie mäfsig löslich ist, Zersetzung erleidet; die alkoholische Lösung färbt sich immer bald braun. Der aus der kalten, wässerigen Lösung des Kaliumderivats wie üblich abgeschiedene *Cyanacetessigäther*, $CH_2(CN)-C(OH)=CH-COOC_2H_5$, hinterbleibt beim Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung unter der Luftpumpe. Derselbe erstarrt bei Winterkälte zu feinen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 26,5° [1]), die, einmal geschmolzen, erst wieder beim Abkühlen auf 0° erstarren. Die wässerige Lösung färbt sich durch Eisenchlorid roth. Der Ester ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Bei der Zersetzung mit Alkalien entsteht, neben anderen Producten, zweifellos Essigsäure. — Als Derselbe reinen, zwischen 205 bis 210° siedenden, durch Sättigen von Acetessigäther mit Chlor in der Kälte bereiteten *Dichloracetessigäther* und Cyankalium (je 50 g) mit ungefähr 600 ccm 99,5 procentigen Alkohols einige Zeit unter häufigem

[1]) Vgl. damit Acetylcyanessigäther, JB. f. 1882, 845 (Haller u. Held).

Schütteln stehen liefs, dann die Mischung im Wasserbade digerirte, erhielt Er beim Abkühlen eine grofse Menge glänzender Blätter von *dichloressigsaurem Kalium*, dessen Bildung Er durch die Gleichung $CHCl_2-C(OH)=CH-COOC_2H_5 + KCN + H_2O = CHCl_2-COOK + CH_3COOC_2H_5 + HCN$ ausdrückt.

W. Wislicenus[1]) ergänzte Seine früheren Mittheilungen[2]) über *Oxalessigsäure-Aethyläther*. Wendet man zur Darstellung Natriumäthylat an, so ist dieses aus einer gewogenen Menge Natrium zu bereiten und im Wasserstoffstrome bei 200° vollständig von Alkohol zu befreien; dem porösen, weifsen Rückstande fügt man direct die, einem Molekül entsprechende, mit dem vierfachen Gewicht absoluten Aethers verdünnte Quantität Oxaläther hinzu, bringt das Aethylat durch anhaltendes Schütteln, unter entsprechender Kühlung, in Lösung und versetzt die trübe Flüssigkeit mit einem kleinen Ueberschufs von Essigäther. Nach einiger Zeit scheidet sich der *Natriumoxalessigäther*, $COOC_2H_5-CO-CHNa-COOC_2H_5$, von selbst, rascher beim Erwärmen, ab. — Die Ausbeute beträgt im günstigsten Falle über 70 Proc. der Theorie; die Gewinnung des Oxalessigäthers vereinfacht sich sehr durch auf einander folgendes Versetzen einer alkoholischen Lösung von Natrium mit Oxal-, dann Essigäther in den, der Gleichung $(COOC_2H_5)_2 + CH_3COOC_2H_5 + Na = COOC_2H_5-CO-CHNa-COOC_2H_5 + C_2H_5OH + H$ entsprechenden Mengen; immer sinkt aber die Ausbeute bei diesem Verfahren unter 50 Proc. der Theorie. Die Anwendung einer gröfseren Menge Natriums ist wegen der hierdurch verursachten Bildung von *Natriumketipinsäureäther* und Natriumäthylat nicht zu empfehlen. Der aus der Natriumverbindung durch verdünnte Säuren abgeschiedene Oxalessigäther kann im Vacuum destillirt werden, wenn man ihn nicht über Kaliumcarbonat getrocknet hat; unter 24 mm Druck destillirt er als farbloses Oel zwischen 131 bis 132°. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zersetzt er sich, gleich allen Substitutionsproducten des Oxalessigesters, besonders dem Phenyloxalessigäther[3]) und auch der aus Oxaläther und Bernsteinsäure-

[1]) Ber. 1887, 3392. — [2]) JB. f. 1886, 1353; vgl. auch diesen JB. S. 1545. — [3]) Dieser JB. S. 1546.

äther sich bildenden Verbindung, unter Gasentwickelung in eine braune, dicke Flüssigkeit, die bei der Destillation im Vacuum ein klares, farbloses, hoch siedendes, sehr indifferentes Oel liefert. Das beim Einleiten von trockenem *Ammoniakgas* in die ätherische Lösung sofort ausfallende, krystallinische, weifse *Product* ist noch nicht näher untersucht worden. *Anilin* liefert, unter Wasserabspaltung, ein beim Erwärmen auf dem Wasserbade zu einem Brei feiner Kryställchen erstarrendes Oel; *Phenylhydrazin* das schon früher [1]) erwähnte, normale Derivat $C_{14}H_{18}N_2O_4$, inzwischen 76 bis 78° schmelzenden Blättchen. Aus den gemischten, alkoholischen Lösungen von *Oxalessigäther* und *Harnstoff* krystallisirt nach einigen Tagen eine farblose Verbindung $C_9H_{14}N_2O_5 \cdot C_2H_5OH$. Das ölige *Hydroxylaminderivat* ist mit Rücksicht auf die Versuche von Piutti [2]) nicht näher untersucht worden; salpetrige Säure erzeugt ein in der Kälte krystallisirendes *Isonitrosoderivat.* — Die Methylgruppe kann auf dem üblichen Wege mittelst Natrium oder Natriumäthylat nicht in den Oxalessigäther eingeführt werden, doch ist die Darstellung des homologen *Methyloxalessigäthers* Demselben in Gemeinschaft mit E. Arnold [3]) nach folgendem Verfahren — sowohl mit Natrium als auch u. z. besser mit Natriumäthylat — gelungen. Das alkoholfreie Aethylat wurde mit Aether und Oxaläther in den der Gleichung $C_6H_{10}O_4 + C_5H_{10}O_2 + C_2H_5ONa = C_9H_{13}O_5Na + 2 C_2H_5OH$ entsprechenden Mengen zusammengebracht, ein kleiner Ueberschufs von *Propionsäure-Aethyläther* zugefügt und aus der nach mehrstündigem Erwärmen auskrystallisirten reinen *Natriumverbindung* — 40 bis 50 Proc. der Theorie — der *Methyloxalessigäther*, $COOC_2H_5-CO-CH(CH_3)-COOC_2H_5$, durch verdünnte Säuren als farbloses, unter 23 mm Druck bei 137 bis 138° siedendes Oel, abgeschieden. Der Ester ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung intensiv roth. Mit alkoholischer Kalilauge gekocht, zerfällt er in Oxal- und Propionsäure, bei gleicher Behandlung mit verdünnter, wässeriger Schwefelsäure aber in Kohlensäure und *Propionylameisen-*

[1]) JB. f. 1886, 1353. — [2]) Dieser JB. S. 1730. — [3]) Ber. 1887, 3394.

säure [1]), die der wässerigen Lösung mit Aether entzogen und durch Destillation gereinigt, bei 23 mm Druck zwischen 78 und 81° siedet. Das in wässeriger Lösung mittelst *salzsaurem Phenylhydrazin* dargestellte, aus verdünntem Alkohol in bei 144 bis 145° schmelzenden Blättchen krystallisirende *Phenylhydrazinderivat* der Säure geht beim Erwärmen seiner Lösung in alkoholischer Schwefelsäure, nach der Gleichung $C_6H_5N_2H{=}C(COOH)(C_2H_5) + C_2H_5OH = C_6H_4{=}[-C(CH_3){=}C(COOC_2H_5)-NH-] + H_2O + NH_3$, leicht in ein Indolderivat, den *Aethyläther* einer *Skatolcarbonsäure* über. Die letztere selbst zerfällt, auf ihren Schmelzpunkt, 164 bis 165°, erhitzt, in Kohlensäure und *Skatol*. Sie ist nicht identisch mit der von E. Salkowski [2]) aus dem Darminhalt dargestellten, sich ähnlich verhaltenden Säure, von welcher sie sich durch die Krystallform (Nädelchen) und geringere Löslichkeit in Wasser unterscheidet; sie giebt auch nicht die Farbenreactionen jener Säure, mit Ausnahme der auch bei der neuen Säure, aber schwieriger eintretenden Färbung mit Eisenchlorid. Der Methyloxalessigäther zeigt die gleichen Reactionen wie der Oxalessigäther. Von Derivaten sind bis jetzt nur eine *Phenylhydrazinverbindung* und ein *Pyrazolonderivat* dargestellt worden. Der *Oxalsäure-Aethyläther* reagirt mit *Buttersäure-Aethyläther* unter Bildung von *Aethyloxalessigäther*, unter gleichen Bedingungen dagegen nicht mit reinem *Isobuttersäure-Aethyläther*.

A. Piutti [3]) reducirte das *Oxim* des *Oxalessigäthers* [4]) nach derselben Methode, welche Goldschmidt [5]) zur Ueberführung von Oximen in Amine und Tafel [6]) zur Darstellung amidirter Säuren aus den Phenylhydrazinderivaten einiger Ketonsäuren angewendet hatte. Das *Natriumderivat* des *Oxalessigäthers* stellte Er durch Einwirkung von 4 g fein geschnittenem Natrium auf 25 g Oxal- und 15 g Essigäther, gelöst im vierfachen Gewicht wasserfreien Aethers, dar. Er fand es zu einem glatten Verlauf der Reaction nicht nöthig, wie dies W. Wislicenus früher [7]) vorschrieb, den

---

[1]) JB. f. 1880, 792. — [2]) JB. f. 1884, 1414. — [3]) Accad. dei Lincei Rendic. [4] 3, 300. — [4]) Dieser JB.: S. 1729, 1731. — [5]) Dieser JB.: S. 1162. — [6]) JB. f. 1886, 1354, vgl. auch daselbst S. 681. — [7]) JB. f. 1886, 1353.

Essigäther nach und nach zuzugeben. Die ausgeschiedenen gelben Krystalle des Natriumderivats wusch Er mit wasserfreiem Aether, prefste dieselben und trocknete sie über Schwefelsäure. Die Ausbeute betrug aus im Ganzen verwendeten 275 g Oxal- und 165 g Essigäther 240 g = 87 Proc. des Oxaläthers oder 60,7 Proc. der Theorie. Das *Oxim* des *Oxalessigäthers*, $COOC_2H_5$ $-C(NOH)-CH_2-COOC_2H_5$, ein öliger Körper, bildet sich in fast theoretischer Menge beim gelinden Erwärmen äquimolekularer Mengen der *Natriumverbindung* und *salzsauren Hydroxylamins* in wässeriger Lösung. Aus Aether hinterbleibt es fast farblos, färbt sich aber bald und erscheint in reflectirtem Licht grün oder blau, in durchfallendem violett; es löst sich leicht in Alkohol, wenig in Wasser. Bei der Reduction des Oxims mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung, bei Wasserbadwärme, entsteht Alkohol neben Ammoniak und die Flüssigkeit enthält erhebliche Mengen von *asparaginsaurem Natrium*: $COOC_2H_5-C(NOH)-CH_2$ $-COOC_2H_5 + 2H_2 + 2NaOH = COONa-CH(NH_2)-CH_2-COONa$ $+ 2C_2H_5OH + H_2O$. Je nach den Versuchsbedingungen entstehen auch oft stark gefärbte, nicht näher untersuchte Nebenproducte. Am besten vermischt man das Oxim mit dem 15 fachen Gewicht Wassers, trägt bis zur vollständigen Lösung 5 procentiges Natriumamalgam in kleinen Portionen ein, erwärmt auf dem Wasserbade und fährt mit dem Eintragen von Amalgam so lange fort, bis Kupferacetat in einer mit Essigsäure angesäuerten und einige Zeit gekochten Probe eine Blaufärbung erzeugt. Das zum Kochen erhitzte Filtrat wird, noch warm, mit Salzsäure neutralisirt, wobei reichliche Kohlensäureentwickelung stattfindet, welche beim Ansäuern der kalten Flüssigkeit nicht eintritt. Nach Beendigung derselben dampft man zur Trockne ein und nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf, um das Chlorhydrat der Asparaginsäure möglichst vom Kochsalz zu trennen. Kupferacetat fällt aus der Lösung nach einiger Zeit *asparaginsaures Kupfer*. Wird das alkalische Reductionsproduct (s. o.) in der Wärme mit Essigsäure neutralisirt, die Masse zur Trockne verdampft und das die Fällung hindernde Natriumacetat mit Alkohol ausgezogen, so fällt aus dem mit Wasser aufgenommenen Rück-

stande Kupferacetat das *Kupfersalz* sofort aus. Das Salz scheidet sich beim Umkrystallisiren in blauen, aus sehr feinen Nadeln bestehenden Warzen ab; es enthält lufttrocken $4^1/_2$ Mol. Wasser. Behufs Gewinnung der freien Säure empfiehlt es sich, die Flüssigkeit nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff zu erwärmen. Die Säure ist in chemischer und krystallographischer Hinsicht identisch mit der Asparaginsäure von Dessaignes und der, von Piutti[1]) aus den beiden Asparaginen bereiteten, inactiven Säure; ihre wässerige und salzsaure Lösung ist inactiv. — Bei der Reduction des Oxims des Oxalessigäthers in wässeriger oder alkoholischer, stets schwach essigsauer gehaltener Lösung erhielt Derselbe stark gefärbte Producte und unter diesen geringe Mengen *Asparaginsäure-Mono-* und *-Diäthyläther*, welche beim Verseifen *inactive Asparaginsäure* lieferten. Diese entstand auch in guter Ausbeute bei der Reduction des aus dem Oxim durch Ammoniak sich bildenden Productes mit Natriumamalgam.

E. Duclaux[2]) ermittelte die Bedingungen zur Darstellung reiner *Valeriansäure* aus *Amylalkohol*. Um die Bildung von Essig- und Kohlensäure möglichst zu vermeiden, empfiehlt Er, zur Oxydation Kaliumpermanganat und gleich anfangs einen Ueberschufs von Amylalkohol anzuwenden, sowie das Gemisch kalt zu halten. Behufs Trennung der Valeriansäure von, auch unter diesen Bedingungen in geringer Menge entstandener Essigsäure, destillirt Er die verdünnte Lösung beider, wobei die Valeriansäure fast ganz in das erste Viertel des Destillats übergeht. Nach ein- bis zweimaliger Destillation besteht die so erhaltene Valeriansäure die früher [3]) angegebene Reinheitsprobe. Die durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Baldrianwurzel erhaltene Valeriansäure ist stets etwas ameisensäurehaltig. Die Gröfse des optischen Drehungsvermögens des angewandten Amylalkohols ist ohne Einflufs auf die Resultate. Derselbe erhielt bei Anwendung von weniger als 10 g Amylalkohol auf 100 g Permanganat in concentrirter Lösung nur schwache Spuren von Essigsäure und keine Valeriansäure; mit 20 g Alkohol war das Verhältnifs der ersteren

---

[1]) Dieser JB. S. 1662. — [2]) Compt. rend. 105, 171. — [3]) JB. f. 1885, 581.

gegen letztere wie 1:3, mit 40 g bildeten sich 10 Aeq. Valerian- gegen 1 Aeq. Essigsäure; darüber hinaus bleibt ein Ueberschufs von Alkohol und die Menge der neben Valeriansäure gebildeten Essigsäure beträgt $^1/_{40}$ oder selbst weniger.

Nach R. Rother[1]) ist das im Handel vorkommende, krystallisirte *Ammoniumvalerianat* ein saures Salz der Formel $NH_4H_2(C_5H_9O_2)_3$. Dasselbe giebt, mit Magnesiumcarbonat behandelt, das *Ammoniummagnesiumvalerianat*, $NH_4Mg(C_5H_9O_2)_3$, eine nicht bitter, sondern sehr süfs schmeckende, in Wasser und auch in Alkohol sehr leicht lösliche Verbindung. Aus der syrupdicken, wässerigen Lösung bildet dieselbe eine krystallinische, nicht zerfliefsliche Masse, die unter dem Mikroskop sternförmig gruppirte, im polarisirten Licht einen sehr schönen Anblick gewährende Krystalle erkennen läfst. Eine mit überschüssigem Carbonat bereitete, concentrirte oder verdünnte Lösung von *Magnesiumvalerianat* erleidet durch die Kohlensäure der Luft Zersetzung, weshalb das *Magnesiumsalz* nicht rein erhalten wird; unter dem Mikroskop erscheint es in Gestalt zarter, verzweigter, um einen Mittelpunkt gruppirter, welliger, in Alkohol in jedem Verhältnifs löslicher Gebilde. *Magnesiumvalerianat* bildet mit *Chininvalerianat* ein in Wasser und Alkohol sehr lösliches *Doppelsalz*, welches nur in sehr concentrirter, wässeriger Lösung beständig ist, bei Wasserzusatz aber den gröfseren Theil des Chininsalzes abscheidet; etwas Alkohol enthaltende Lösungen bleiben dagegen unverändert und können, so lange noch Alkohol zugegen, sogar unzersetzt eingedampft werden. Krystallisation erfolgt nur nach gänzlicher Beseitigung des Alkohols; durch Reiben kann, nachdem sich an der Oberfläche eine ziemlich dicke Haut gebildet hat, eine völlig trockene, unter dem Mikroskop dem Magnesiumvalerianat gleichende Salzmasse von der vermuthlichen Zusammensetzung: $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $Mg(C_5H_9O_2)_3$, erhalten werden. Rother empfiehlt die in trockenem Zustande ganz geruchlosen Doppelsalze der Valeriansäure, auch wegen ihres ziemlich angenehmen Geschmackes,

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 17, 869.

besonders das Ammoniummagnesiumvalerianat, zur therapeutischen Anwendung, worüber auf die Originalabhandlung verwiesen sei.

Die schon früher [1]) veröffentlichte Abhandlung von A. Menozzi und C. Belloni über ein neues Homologes des Sarkosins, die *α-Methylamidonormalvaleriansäure*, $CH_3-(CH_2)_2-CH(NHCH_3)-COOH$, ist jetzt auch an anderer Stelle [2]) erschienen. Nachzutragen ist, dafs die wässerige Lösung der Säure süfs schmeckt und die feste Säure das Krystallwasser (1 Mol.) über Schwefelsäure oder bei 100° verliert. 100 Thle. Wasser von 10° lösen etwa 34,70 Thle., im Mittel sind zur Lösung eines Theiles 2,88 Thle. Wasser dieser Temperatur erforderlich; 100 Thle. 96 procentigen Alkohols von 13° nehmen ca. 3,46 Thle. auf. Die Verbindungen mit Säuren reagiren sauer und können volumetrisch analysirt werden. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 3,32 Thle. des schon beschriebenen trockenen *Kupfersalzes* [3]).

Neue Untersuchungen von J. Tafel [4]) haben Dessen frühere Vermuthung, das beim Erhitzen der *γ-Monoamidovaleriansäure* über ihren Schmelzpunkt entstehende *Anhydrid* C_5H_9NO [5]) sei ein *Oxymethylpyrrolidin* der Formel $CH_3-\overline{CH-NH-CO-CH_2-CH_2}$ oder $CH_3-\overline{CH-N=C(OH)CH_2-CH_2}$, bestätigt. Nachdem die Destillation mit Zinkstaub schlechte Resultate ergeben, ist es Ihm gelungen, das Anhydrid mittelst der Ladenburg'schen Reductionsmethode in *α-Methylpyrrolidin*, $CH_3-\overline{CH-CH_2-NH-CH_2-CH_2} = C_5H_{11}N$, wie folgt überzuführen. Er löste 6 g der Verbindung in 150 g Amylalkohol und trug in die kochende Flüssigkeit so lange, in nicht sehr kleinen Portionen, *Natrium* ein, als lebhafte Wasserentwickelung stattfand; sobald die Reaction träge wurde, fügte Er noch 70 g Amylalkohol in mehreren Portionen zu. Es empfiehlt sich, den Boden des Kolbens durch eine Schicht groben Sandes oder dergleichen vor dem im geschmolzenen Zustande untersinkenden Metall zu schützen. Die Reduction erfordert etwas mehr als drei Stunden. Aus der in Wasser gegossenen Masse,

---

[1]) JB. f. 1886, 1355. — [2]) Gazz. chim. ital. 17, 116. — [3]) JB. f. 1886, 1355. — [4]) Ber. 1887, 249. — [5]) JB. f. 1886, 1354.

welche vorübergehend wachsartiges Natriumäthylat abschied, ging bei directer Destillation, neben Amylalkohol und Wasser, ein stark alkalischer Körper über. Das Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, der Amylalkohol abgehoben, die saure Flüssigkeit mit der verdünnten Säure, welche zum Waschen der, während der Reduction entweichenden Gase gedient hatte, vereinigt, auf etwa 100 ccm abgedampft, der Rest des Wassers im Vacuum verjagt und das braune, rückständige Salzgemisch in concentrirter Lösung mit viel gepulvertem Kali destillirt. Das über viel Baryumoxyd getrocknete Destillat rectificirte Er aus dem Oelbade und schliefslich über Natrium. Ausbeute 1,2 g. Das *α-Methylpyrrolidin* ist eine farblose, leicht bewegliche, unter 737 mm Druck bei 96 bis 97° (Faden ganz im Dampf) siedende, schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtige Flüssigkeit von überaus durchdringendem, betäubendem Geruch, deren Dämpfe sehr rasch heftige Kopfschmerzen erzeugen. Die neutralisirte, wässerige Lösung der Base hinterläfst beim Eindampfen völlig weifse Salzmassen. Nur bei Anwendung von Amylalkohol war die Ausbeute eine befriedigende. Die Analyse der Substanz mufs unter Beobachtung der in der Originalabhandlung näher angegebenen Vorsichtsmafsregeln ausgeführt werden.

N. L. Sedlitzky [1]) bestimmte die *Löslichkeit* einiger *Salze* der *Isovaleriansäure*, *Methyläthylessigsäure* und *Isobuttersäure* nach dem von Raupenstrauch [2]) beschriebenen Verfahren. Er hat dabei, um vollständige Sättigung herbeizuführen und Uebersättigung auszuschliefsen, nach der Erwärmungs- und Abkühlungsmethode gearbeitet; schwer lösliche Salze wurden länger geschüttelt als leicht lösliche, die Wägungen auf luftleeren Raum umgerechnet. Die nach Erlenmeyer und Hell [3]) aus Isobutyljodür gewonnene *Isovaleriansäure* wurde noch mit Quecksilber und Bleicarbonat geschüttelt, um sie von Jod und Jodwasserstoff zu befreien; die vollständig reine Säure siedet zwischen 173 bis 174°. Zur Bestimmung der Löslichkeit ihres Silbersalzes mufs dasselbe, behufs Erzielung gesättigter Lösungen, 2 bis $2^1/_2$ Stunden lang

---

[1]) Monatsh. Chem. 8, 563. — [2]) JB. f. 1885, 99. — [3]) JB. f. 1871, 580.

geschüttelt werden, auch ist eine gröfsere Menge des Filtrats zur Bestimmung erforderlich. Aus den für verschiedene Temperaturen gefundenen Werthen hat Derselbe für die *Löslichkeit des isovaleriansauren Silbers* folgende Formel berechnet: $S = 0{,}1774 + 0{,}003349\,(t - 0{,}2) + 0{,}000006528\,(t - 0{,}2)^2$. Zur Berechnung der Löslichkeit des *isovaleriansauren Calciums* läfst sich mit genügender Genauigkeit die Formel $S = 18{,}429 + 0{,}105138\ (t - 0{,}2) - 0{,}0010907\,(t - 0{,}2)^2$ anwenden; für *isobutters. Calcium* der Ausdruck: $S = 20{,}383 + 0{,}080609\,(t - 1) + 0{,}00065217\,(t - 1)^2$. — Zur Darstellung der *Methyläthylessigsäure* diente die Methode von Daimler[1]). Es kamen 1 Mol. Malonsäureäther und 2 Mol. Jodäthyl; ferner so viel Zink zur Anwendung, dafs der entstandene *Aethylmalonsäure-Aethyläther* gleich methylirt werden konnte, indem erst das Jodäthyl, dann das Jodmethyl zugetropft wurde. Die Einführung des letzteren nimmt bei 100 g Malonsäureäther beinahe zwei Tage in Anspruch, da dieselbe nur tropfenweise und mit einigen Unterbrechungen geschehen kann. Die nach beendigter Gasentwickelung fest gewordene Masse wurde mit Wasser und wenig Salzsäure versetzt, die ölige Abscheidung wiederholt mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Der reine Methyläthylmalonsäure-Aethyläther siedet zwischen 207 bis 208°. (Ausbeute etwa 72 Proc. der theoretischen.) Derselbe wurde nach Conrad und Bischoff[2]) verseift, in das *Calciumsalz* übergeführt, dieses durch Umkrystallisiren gereinigt und die *Methyläthylmalonsäure*, wie üblich, daraus gewonnen. Die im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gebrachte Säure liefert, bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung im Paraffinbade auf 180° erhitzt, nach dem Fractioniren, bei 174 bis 175° siedende, reine *Methyläthylessigsäure*. Eine mit dem *Silbersalz* wie bei dem isovaleriansaurem Silber ausgeführte Reihe von Löslichkeitsbestimmungen führte zur Aufstellung folgender Löslichkeitsformel: $S = 1{,}1116 - 0{,}0002978\,(t - 1) + 0{,}0002105\,(t - 1)^2$. *Methyläthylessigsaures Calcium* löst sich, gegenüber den An-

---

[1]) Dieser JB. S. 1639. — [2]) JB. f. 1880, 784.

gaben von Conrad und Bischoff, am reichlichsten bei 35°, bei 80° ist es weniger löslich als bei 0°. Das Salz krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln mit 5 Mol. Krystallwasser, die bei 100° entweichen. Seine Löslichkeit entspricht der Gleichung $S = 28{,}9822 + 0{,}33186\,(t - 0{,}6) - 0{,}004417\,(t - 0{,}6)^2$. *Methyläthylessigsaures Baryum* konnte nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden, wie dies seiner Zeit auch Conrad und Bischoff nicht geglückt ist. Es sei noch hervorgehoben, dafs alle zu den Versuchen benutzten Salze bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet worden waren. Auf die der Abhandlung beigegebenen Löslichkeitstabellen sei hiermit verwiesen.

B. S. Burton und H. von Pechmann[1]) untersuchten die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Acetondicarbonsäure-Aethyläther*[2]), bei welcher wahrscheinlich zunächst die zweifach gechlorte Verbindung $CO_2C_2H_5$–CH_2–CCl_2–CH_2–$COOC_2H_5$ entsteht, die aber durch Salzsäureabspaltung sofort in den Aether der *β-Chlorglutaconsäure*, $COOHCH{=}CCl$–CH_2COOH, übergeht, die ihrerseits durch Reductionsmittel, analog der Glutaconsäure von Conrad und Guthzeit[3]), *Glutarsäure* liefert. Zur Darstellung der *β-Chlorglutaconsäure* giefst man 50 g reinen Acetondicarbonsäureäther nach und nach auf 160 g Phosphorpentachlorid, führt die ohne wesentliche Temperaturerhöhung verlaufende Reaction durch Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende, trägt das Reactionsproduct allmählich in kaltes Wasser ein, zieht das abgeschiedene, schwere, tief gefärbte Oel mit Aether aus, wäscht die ätherischen Auszüge gut mit Wasser und verseift den nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels als dickliches Oel hinterbleibenden rohen Ester direct durch zwei- bis dreistündiges Kochen mit der 20- bis 25 fachen Menge concentrirter Salzsäure. Nach Beseitigung geringer, harziger Verunreinigungen wird beim Abdampfen auf ein kleines Volum die Säure als wenig gefärbte, weiche Krystallmasse gewonnen, die, nach dem Absaugen und Trocknen auf porösen Platten, durch Waschen mit kaltem Benzol und Behandeln der ätherischen Lösung mit Thierkohle gereinigt,

[1]) Ber. 1887, 145. — [2]) JB. f. 1885, 1394, 1395. — [3]) JB. f. 1884, 1145.

ein weifses, krystallinisches Product vorstellt; nochmals aus einer Mischung von Aether und Chloroform umkrystallisirt, schmilzt dasselbe bei 129° zu einer klaren, sich bei 170° dunkler färbenden Flüssigkeit. Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Chloroform und wird aus diesen Lösungsmitteln in Gruppen weifser Nadeln, aus siedendem Benzol in Blättchen erhalten, während sie von kaltem Benzol nicht aufgenommen wird. Ausbeute 50 bis 60 Proc. der Theorie. Aus der neutralisirten, wässerigen Lösung fällen Bleiacetat und Silbernitrat weifse Niederschläge. Durch Essigsäure und Zinkstaub wurde eine, den Schmelzpunkt der *Glutaconsäure* — 132° — zeigende *Säure* erhalten, die sich im Gegensatz zu den über diese vorliegenden Angaben [1]) bei höherer Temperatur unter Gasentwickelung zersetzte. Natriumamalgam erzeugt aus der β-Chlorglutaconsäure *Glutarsäure*, durch alkoholisches Kali werden ihr die Elemente der Chlorwasserstoffsäure entzogen, wodurch eine neue, *Glutinsäure* genannte Verbindung, $C_5H_4O_4$, entsteht. Die Darstellung dieser neuen Säure gelingt am besten durch allmähliches Eintropfen der alkoholischen Lösung von je 5 g (1 Mol.) der gechlorten Säure in eine 50 bis 60° warme, circa 5 procentige alkoholische Kalilösung, die etwas mehr als die berechneten 3 Mol. Kali enthält. Nach kurzer Zeit, während welcher man die Temperatur nicht sinken läfst, wird von der aus Chlorkalium und *glutins. Kalium* bestehenden Abscheidung abfiltrirt, dieselbe mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Mehrere in dieser Weise gewonnene Portionen werden mit viel überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure zersetzt und wird die Glutinsäure durch Aether ausgezogen. Die aus der stark concentrirten, ätherischen Lösung gewonnene Krystallmasse krystallisirt man, nach dem Trocknen auf porösen Platten und Auswaschen mit warmem Benzol, aus Aether-Chloroform um. Ausbeute ca. 30 bis 40 Proc. der Theorie. Die Glutinsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Chloroform und Benzol; sie krystallisirt aus ersterem Lösungsmittel in Gruppen feiner, bei 145 bis 146° unter Kohlensäureentwickelung und Bräunung

---

[1]) l. c.

schmelzender Nadeln und zersetzt sich bei längerem Aufbewahren, sowie beim Kochen ihrer wässerigen Lösung unter Kohlensäureabspaltung. Beim Erhitzen einer Auflösung ihres *sauren Kaliumsalzes* macht sich neben Abspaltung von Kohlensäure Acetongeruch bemerkbar. Wird letzteres Salz mit Kupferoxydul digerirt und die filtrirte, grünliche Lösung auf 70 bis 80° erwärmt, so bildet sich ein eigelber, beim Erhitzen lebhaft abbrennender Niederschlag, wahrscheinlich die *Kupferverbindung* der einbasischen, der Propargylsäure homologen *Säure* $C_4H_4O_2$. Die Glutinsäure liefert mit ätherischer Brom- und mit Jod-Jodkaliumlösung leicht krystallisirende *Additionsproducte.* Durch Titration mit Zehntel-Normalkalilauge und durch die Analyse des *Bleisalzes,* $C_5H_2O_4Pb$, das durch Bleiacetat als weifser Niederschlag aus der Lösung des neutralen Kaliumsalzes fiel, konnte die Basicität der Glutinsäure festgestellt werden. Das *Baryumsalz* kommt aus concentrirter Lösung in feinen, wasserhaltigen Nadeln, das gleichfalls wasserhaltige *Kaliumsalz* bildet lange, flache Nadeln. Das *Silbersalz* schwärzt sich, selbst im Dunkeln, rasch. Ein krystallisirendes *Kupfersalz* wurde mittelst Kupfercarbonat erhalten. Burton und Pechmann geben von beiden, für die Glutinsäure denkbaren Formeln $(COOH)C{\equiv}C{-}CH_2(COOH)$ und $(COOH)CH{=}C{=}CH(COOH)$ ersterer den Vorzug, wonach die Säure als Homologes der Acetylendicarbonsäure aufzufassen wäre, mit welcher sie die schon oben erwähnte Eigenschaft theilt, beim Kochen mit Wasser, namentlich bei Anwendung des sauren Kaliumsalzes, in eine *einbasische Säure* $(CH{\equiv}C{-}CH_2{-}COOH?)$ überzugehen, welche, ähnlich der Propargylsäure, eine eigelbe Kupferverbindung liefert. Diese Säure nimmt unter den Bedingungen ihrer Entstehung die Elemente des Wassers auf und geht in *Acetessigsäure*, $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}COOH$, resp. deren Spaltungsproducte, Kohlensäure und Aceton, über. Dieses Verhalten entspricht dem von Friedel und Balsohn[1]) beobachteten Uebergange des Phenylacetylens in Acetophenon und der Entstehung des Benzoylessigäthers aus Phenylpropiolsäureäther[2]).

---

[1]) JB. f. 1881, 354. — [2]) JB. f. 1882, 950.

D. Pavloff[1]) theilte mit, dafs nach Versuchen von P. Mélikoff *Tiglinsäure*, dargestellt durch Verseifen von Römisch-Kamillenöl oder aus α-Methyl-β-Oxybuttersäure, beim Behandeln mit unterchloriger Säure zwei ***Monochloroxyvaleriansäuren*** liefert, deren *Zinksalze* sich verschieden verhalten. Das Salz der einen, bei 75° schmelzenden Säure ist krystallinisch und schwer löslich in Wasser, das der Säure vom Schmelzpunkt 111,5° amorph. Mit alkoholischem Kali entsteht aus beiden die bei 62° schmelzende *α-β-Dimethylglycidsäure*, $(CH_3)CH-O-C(CH_3)-COOH$, welche durch concentrirte Salzsäure in die mit der oben erwähnten, bei 75° schmelzenden Chloroxyvaleriansäure identische *α-Methyl-β-chlor-α-oxybuttersäure* übergeht; die bei 111,5° schmelzende Chloroxyvaleriansäure wäre demnach *α-Methyl-α-chlor-β-oxybuttersäure*. Durch Erhitzen mit Wasser auf 99° bildet sich aus der α-β-Dimethylglycidsäure die bei 107° schmelzende *α-β-Dimethylglycerinsäure*.

H. B. Hill und L. L. Jackson[2]) machten nähere Angaben über eine durch Einwirkung von trockenem Chlor auf die Brenzschleimsäure erhaltene, zwischen 168 bis 169° schmelzende *Dichlorbrenzschleimsäure*, über welche auch Denaro[3]) gearbeitet hat. Sie fanden, dafs beim Behandeln des in der Kälte bereiteten *Brenzschleimsäureäthyläthertetrachlorids* mit concentrirter, alkoholischer Natronlauge wesentlich nur das in Alkohol schwer lösliche Natronsalz der *β-γ-Dichlorbrenzschleimsäure*, $C_5H_2Cl_2O_3$, gebildet wird; dafs dagegen das erhaltene Natronsalz nicht unbedeutend mit *trichlorbrenzschleimsaurem* Salz verunreinigt ist, wenn bei der Darstellung des Tetrachlorids die Temperatur zu hoch gestiegen war. Es kann das *Trichlorderivat* durch längeres Chloriren des Aethers in der Wärme sogar als Hauptproduct gewonnen werden. Die aus der wässerigen Lösung des Natronsalzes gefällte, aus siedendem Benzol umkrystallisirte *β-γ-Dichlorbrenzschleimsäure* löst sich leicht in Alkohol, Aether und heifsem Wasser, ziemlich leicht in kochendem, schwer in kaltem Benzol oder

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 47, 166, 167 (Corresp.). — [2]) Ber. 1887, 252. — [3]) JB. f. 1886, 1364.

Chloroform; aus Wasser scheidet sie sich beim Erkalten zum gröfsten Theile in verfilzten Nadeln aus. Silbernitrat fällt aus einer kalten, wässerigen Lösung der Säure das *Silbersalz*, $C_5HCl_2O_3Ag$, in feinen, ohne Zersetzung aus heifsem Wasser umkrystallisirbaren Nadeln. Das *Kaliumsalz*, $C_5HCl_2O_3K$, krystallisirt in kleinen, ziemlich schwer löslichen, wasserfreien Prismen. Das *Baryumsalz*, $(C_5HCl_2O_3)_2Ba.3H_2O$, ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich und erscheint beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung in feinen Nadeln. Einmal enthielt das Salz lufttrocken nur etwa $2^1/_2$ Mol. Wasser. Das in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche *Calciumsalz*, $(C_5HCl_2O_3)_2Ca.4H_2O$ [1]), bildet aus heifser, wässeriger Lösung unregelmäfsige Krystallaggregate, bei freiwilliger Verdunstung der kalten Lösung lange Nadeln. Die 4 Mol. Krystallwasser des lufttrockenen Salzes entweichen bei 110°. Der Schmelzpunkt des aus heifsem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirenden, mittelst Schwefelsäure bereiteten *Aethyläthers*, $C_5HCl_2O_3C_2H_5$, liegt zwischen 63 und 64°; mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak entsteht aus dem Aether das bei 176° schmelzende *Amid*, $C_5HCl_2O_2NH_2$, feine, verfilzte Nadeln. *β-γ-Dichlorbrenzschleimsäure* giebt mit trockenem, dampfförmigem Brom kein beständiges Additionsproduct, sondern unter Bromwasserstoffentwickelung eine hochschmelzende, noch nicht näher untersuchte *Dichlorbrombrenzschleimsäure*. Wässeriges Brom greift die Dichlorbrenzschleimsäure schon in der Kälte leicht an; mit überschüssigem Bromwasser gelinde erwärmt, spaltet sie Kohlensäure ab und geht in bei 124 bis 125° schmelzende *Mucochlorsäure*, $C_4H_2Cl_2O_3$, über. Kochende Salpetersäure wirkt auf die Säure schwieriger ein; erst nach mehrstündigem Kochen mit mäfsig verdünnter Substanz (2 Thle. Wasser auf 1 Thl. concentrirte Säure) tritt vollständige Oxydation ein, unter Bildung von *Mucochlorsäure* und *Dichlormaleïnsäure*, die der sauren Lösung mittelst Aether entzogen werden können. Letztere Säure geht durch Sublimation in ihr, nach Ciamician und Silber [2]) bei 119 bis 120° schmelzendes *Anhydrid* über. Hill und Jackson

---

[1]) Enthält nach Denaro $3^1/_2H_2O$. — [2]) JB. f. 1883, 664.

weisen noch auf einige Widersprüche hin, welche sich in der Arbeit von Denaro[1]) hinsichtlich der Zusammensetzung des Baryumsalzes von Dichlorbrenzschleimsäure finden.

Versuche von Liebmann, über welche R. Fittig[2]) berichtete, ergaben, dafs auch bei der Vereinigung von *Benzaldehyd* mit *Brenzweinsäure*[3]), analog wie bei Anwendung anderer Aldehyde, immer zwei *isomere Lactonsäuren* entstehen; aufser der früher[3]) beschriebenen *Phenylhomoparaconsäure* vom Schmelzpunkt 177° bildet sich, besonders wenn die Temperatur von 100° bei der Reaction nicht überschritten wurde, die damit isomere, ebenfalls vortrefflich krystallisirende *Phenylisohomoparaconsäure*, welche schon bei 124,5° schmilzt. Beide, sich sehr ähnlich verhaltende Säuren geben bei der trockenen Destillation, neben *Phenylbutylenen*, $C_{10}H_{12}$, *ungesättigten Säuren* der Formel $C_{11}H_{12}O_2$ und kleinen Mengen der damit isomeren Lactone, in nicht unerheblicher Menge *Methylnaphtole*, und zwar sind diese *β-Methyl-α-Oxynaphtaline* folgender Constitution:

CH₃, OH   und   CH₃, OH.

Wahrscheinlich entspricht das *Methylnaphtol* aus der *Phenylhomoparaconsäure* Penfield's[4]) der ersteren Formel; es bildet gelbe, bei 89° schmelzende Nadeln, die sich in siedendem Wasser absolut farblos lösen, aber auch nach sehr häufigem Umkrystallisiren, selbst im Dunkeln, die gelbe Farbe beibehalten, während das der *Phenylisohomoparaconsäure* entstammende zweite, beständigere *Methylnaphtol*, vom Schmelzpunkte 92°, farblos ist. Beide Verbindungen geben mit Chlorkalklösung sofort einen charakteristischen, grünen, nach einiger Zeit gelb werdenden Niederschlag und bei der Destillation über erhitzten Zinkstaub glatt *β-Methylnaphtalin.* Das sofort erstarrende Product ist dem Naphtalin äufserlich und im Geruch sehr ähnlich, es krystalli-

---

1) l. c. — 2) Ber. 1887, 3182; vgl. auch diesen JB. S. 1560. — 3) JB. f. 1882, 969. — 4) l. c.

sirt aus Alkohol in grofsen, perlmutterglänzenden Nadeln, welche constant bei 37 bis 38° schmelzen[1]; selbst in stark verdünnter, alkoholischer Lösung wurde daraus die von Schulze[2]) beschriebene, bei 115° schmelzende *Pikrinsäureverbindung* erhalten.

A. Michael[3]) sprach sich in einer vorläufigen Mittheilung dahin aus, dafs die von Bischoff und Emmert[4]) durch Einwirkung von *Brom* auf *Propenyltricarbonsäure* erhaltene *Dibrombrenzweinsäure*, $C_5H_6Br_2O_2$, die Constitution $(CH_3)CH(COOH)-CBr_2-COOH$ besitze. Er findet eine Stütze für Seine Ansicht in der Thatsache, dafs unter den Nebenproducten der Reaction die nach der Gleichung $(CH_3)CH(COOH)-CBr_2-COOH = (CH_3)CH=CBr-COOH + CO_2 + HBr$ entstandene α-Bromcrotonsäure gefunden wurde[5]). Ein Versuch, in analoger Weise aus *Aethenyltricarbonsäure*, $CH(COOH)_2-CH_2-COOH$, die dritte mögliche Dibrombernsteinsäure, $CBr_2(COOH)-CH_2-COOH$, durch Erhitzen mit Brom auf 100° unter Druck darzustellen, lieferte eine in ihren Eigenschaften der symmetrischen Dibrombernsteinsäure sehr ähnliche Säure. Da unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen eine Umlagerung der primär entstandenen unsymmetrischen Dibromsäure in die symmetrische sehr wahrscheinlich ist, soll der Versuch in der Kälte wiederholt werden.

Th. Morawsky und J Klaudy[6]) liefsen auf *Citraconanil*[7]) Chlor und Brom einwirken, um festzustellen, ob diese Halogene leichter Wasserstoffatome des Citraconsäurerestes oder solche des Anilins ersetzen. Beim Behandeln der in etwa der 50fachen Menge Wassers suspendirten Verbindung mit Chlor, bis die über Nacht gestandene Flüssigkeit noch nach dem Gase roch, fand theilweise Zersetzung statt, die Hauptmenge aber ging in *Citracon-p-chloranil*, $C_{11}H_8ClNO_2$, über. Die während des Einleitens aus den feinen Nadeln des Citraconanils entstandene, etwas krümliche, zähe Masse wurde zur Gewinnung dieses Körpers abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und so lange aus heifsem Alkohol um-

[1]) Schulze fand den Schmelzpunkt um 5° niedriger, vgl. JB. f. 1884, 556. — [2]) l. c. — [3]) Am. Chem. J. 9, 219. — [4]) JB. f. 1882, 795. — [5]) JB. f. 1881, 748. — [6]) Monatsh. Chem. 8, 399. — [7]) JB. f. 1851, 396; f. 1882, 865; f. 1886, 1295; vgl. auch diesen JB. S. 1694.

krystallisirt, bis die sich abscheidenden, feinen, in getrocknetem Zustande atlasglänzenden Nadeln constant bei 114,5° schmolzen. Bei vorsichtiger Sublimation erhielten Sie die Verbindung in langen, glasglänzenden Nadeln; sie löst sich beim Kochen mit *Ammoniak* vollständig auf; nach jedesmaligem Zusatz der Base und andauerndem Kochen geht mit den Wasserdämpfen *p-Monochloranilin* (vom Schmelzpunkt 69°) über; der Rückstand enthält *Citraconsäure.* Aus dem vom Citraconchloranil abgelaufenen Filtrat läfst sich durch Abdampfen noch etwas der Verbindung gewinnen, der dickflüssige Rest liefert bei der Destillation mit Wasserdampf *flüssiges Chloranilin*, woraus hervorgeht, dafs Citraconanil bei der Einwirkung des Chlors theilweise zerlegt wird. — In Wasser vertheiltes *Citraconanil* (1 Mol.) gab, mit Brom (2 Atom) behandelt, glänzendweifse Nadeln vom Schmelzpunkt 118°, deren Zusammensetzung annähernd derjenigen eines Monobromsubstitutionsproductes entsprach; bei Anwendung der doppelten Brommenge, die rasch und vollständig aufgenommen wurde, entstand *Dibromcitraconanil*, $C_{11}H_7Br_2NO_2$, aus viel heifsem Alkohol wiederholt umkrystallisirt, blendendweifse, constant bei 178° schmelzende, nur bei sehr grofser Vorsicht unzersetzt sublimirende Nadeln. Unter wiederholtem Ammoniakzusatz etwa 48 Stunden lang mit dieser, vor Natron- oder Barythydrat den Vorzug verdienenden Base (bis zum Aufhören der Krystallbildung im Kühler) gekocht, lieferte der neue Körper *p-Monobromanilin* vom Schmelzpunkt 60°, welches aus dem Destillat mittelst Aether in octaëdrischen Formen gewonnen wurde. Selbst bei mehrtägigem Kochen und grofsem Basenüberschufs — auch Natron oder Baryt — wurde stets weniger Brom in Form von Bromiden abgespalten, als der Hälfte des im Bromcitraconparabromanil enthaltenen Halogens entspricht. Die angesäuerte Reactionsflüssigkeit gab an Aether eine strahlig-krystallinische Säure ab, die sich mit Wasser trübte und beim Erwärmen damit, unter Auftreten eines lebhaft an Citraconsäuredämpfe erinnernden Geruches, in Lösung ging. Die kalt bereitete und filtrirte Lösung lieferte ein in Prismen krystallisirendes, aus kochendem Wasser umkrystallisirbares *Silbersalz*, über Schwefelsäure getrocknet

$C_7H_7Ag_2BrO_4$. Das im Exsiccator getrocknete *Bleisalz*, $C_7H_7PbBrO_4$, bestand aus mikroskopischen Sphärokrystallen. Morawsky und Klaudy leiten die Salze von einer Säure $C_7H_9BrO_4$ ab, welche ein Bromsubstitutionsproduct einer der Citraconsäurereihe $C_nH_{2n-4}O_4$ angehörigen Säure $C_7H_{10}O_4$ darstellen würde. Das oben beschriebene Dibromderivat fassen Sie als *Bromcitracon-p-bromanil* auf.

P. Rischbieth[1]) hat mit negativem Erfolge versucht, aus *Cellulose* in Form von Sägespänen, durch gasförmige Salzsäure *Lävulinsäure*[2]) zu gewinnen. Zur Darstellung dieser Säure aus *Kartoffelstärke* gab Derselbe folgende vereinfachte Methode an: 3 kg gepulverter Kartoffelstärke werden in 3 Liter Salzsäure (1,1) auf dem Wasserbade zu einem dünnen Syrup gelöst, dieser in zwei geräumigen Kolben mit Steigrohr 20 Stunden im stark kochenden Wasserbade erwärmt, aus den von der abgeschiedenen Huminsubstanz abgepreſsten Flüssigkeiten mittelst der Saugpumpe das Wasser, die Salz- und Ameisensäure aus dem Wasserbade, sodann die Lävulinsäure aus dem Oelbade im Vacuum abdestillirt. Ausbeute 390 g = 13 Proc. der Stärke an fester, krystallisirter, Lävulinsäure. Aus den Huminsubstanzen kann durch heiſses Wasser, Auspressen etc. noch eine geringe Menge Säure gewonnen werden; bei Anwendung von Salzsäure vom spec. Gewicht 1,06 findet nach mehr als 30 Stunden noch Ausscheidung von Huminsubstanz statt, die Ausbeute bleibt jedoch dieselbe; bei Verwendung stärkerer Säure (1,13) fällt sie dagegen auf 9 bis 10 Proc.

Die früheren Angaben von C. Wehmer und B. Tollens[3]) über die Bildung von *Lävulinsäure* sind nach C. Wehmer[4]) dahin zu ergänzen, daſs *Sorbin* ebenfalls, im speciellen Fall aber nur äuſserst geringe Mengen dieser Säure lieferte; dasselbe ist beim *Chondrin* (Knorpel) der Fall, weshalb das hierbei in Reaction tretende, den Glycosen nahestehende Kohlehydrat vielleicht nur als Beimengung, nicht aber als constituirender Bestandtheil

---

[1]) Ber. 1887, 1773. — [2]) JB. f. 1885, 1380, 1744, 1746, 1747, 1752. — [3]) JB. f. 1886, 1362. — [4]) Chem. Centr. 1887, 476 (Ausz.).

des Chondrins vorhanden sein dürfte; aus letzterem wurde ein stickstoffhaltiger, weifser, krystallisirender, noch nicht näher untersuchter Körper und eine syrupartige, braune, bitterliche, stark reducirende, nicht gährungsfähige Substanz gewonnen. Das von Loew[1]) als *Formose* bezeichnete *Methylenitan* (aus Formaldehyd) hält Wehmer für kein Kohlehydrat, weil sich daraus keine Lävulinsäure bildete; weder im Blut noch im Harn vermochte Er einen diese Säure liefernden Körper mit Sicherheit nachzuweisen; Er bestätigte die von Anderen gemachte Beobachtung, dafs sich die Säure nur sehr unvollkommen durch Aether ausziehen läfst, und glaubt, dafs die Bildung eines in Wasser schwer löslichen *basischen Zinklävulats* ebenfalls erhebliche Mengen der Säure übersehen lasse.

Einige *Salze* der *Lävulinsäure* beschrieben J. Block und B. Tollens[2]). Das bis jetzt nur als Gummi bekannte *Baryumsalz*[3]) erhielten Sie in sehr leicht löslichen, der Formel $(C_5H_7O_3)_2Ba . 2H_2O$ entsprechenden Nadeln, als reine, im Vacuum destillirte, mit Baryt gesättigte Säure lange Zeit an der Luft sich selbst überlassen geblieben und die zu nadeligen Krystallen erstarrte, auf porösem Thon von der Mutterlauge befreite Masse wieder aufgelöst worden war. Eine Spur des Salzes ist sehr geeignet, die Krystallisation gröfserer Mengen desselben einzuleiten. Dem Baryumsalz analog ist das beim Eindampfen seiner Lösung bis zur Salzhaut in schönen Prismen krystallisirende *Strontiumsalz* zusammengesetzt; beide sind bei 130° wasserfrei. Das *Magnesiumsalz* blieb trotz aller Bemühungen gummiartig.

A. Hantzsch und O. Wohlbrück[4]) erhielten durch Einwirkung von möglichst reinem *Stickstofftrioxyd* auf, mit dem mehrfachen Volum Aether verdünnte, *mehrmals destillirte*, zwischen 238 bis 241° siedende *Lävulinsäure*, jedoch nur sofort nach der Destillation in einigermafsen erheblicher, 10 Proc. nicht übersteigender Ausbeute, ein schneeweifses, amorphes, in der Kälte in allen indifferenten Flüssigkeiten gar nicht, in heifsem Alkohol

---

[1]) JB. f. 1886, 1620. — [2]) Ann. Chem. **238**, 301. — [3]) JB. f. 1881, 723. — [4]) Ber. 1887. 1323.

nur unter vollständiger Zersetzung lösliches Pulver. Dasselbe erwies sich, ohne Weiteres analysirt, unabhängig von der Abstammung der Lävulinsäure, stets als der Formel $C_{10}H_{14}N_4O_{11}$ entsprechend zusammengesetzt. Sie fassen die, in ihren physikalischen Eigenschaften an den Dinitrososuccinylobernsteinsäureäther Ebert's [1]) erinnernde Verbindung als *Esteranhydrid* des *Diisonitrosolävulinsäurehydrats*, $CH_3-C(OH)_2-CN(OH)-CN(OH)-CO-O-C(OH, CH_3)-CN(OH)-CN(OH)-COOH$, auf. Dieselbe entsteht nur aus mehrfach destillirter Säure; nach zweitägigem Stehen wurden daraus nur noch etwa 5 Proc. dieses Körpers, nach mehreren Tagen aber nichts mehr gewonnen; auch die reine krystallisirte Lävulinsäure, wie sie durch Abkühlen der zwischen 230 und 245° siedenden Antheile und Abpressen erhalten wird, gab Ihnen keine Spur des Nitrosoderivats. Sie schliefsen daraus, letzteres entstehe nicht aus der Säure als solcher, sondern wahrscheinlich aus einem *Esteranhydrid*, $CH_3-C(OH)_2-(CH_2)_2-CO-O-C(OH, CH_3)-(CH_2)_2-COOH$, oder einem diesem ähnlichen Körper, welcher sich möglicher Weise unter den nach Wolff [2]) neben den Angelicalactonen beim Erhitzen der Lävulinsäure in untergeordneter Menge auftretenden Nebenproducten befinde und beim Stehen durch Wasseraufnahme wieder langsam in die Säure übergehe. Sie vermuthen, dafs jene Lactone oder Bredt's Acetyl-Pseudolävulinsäure [3]) diese oder eine ähnliche Verbindung in besserer Ausbeute liefern würden. Das Nitrosoderivat zersetzt sich langsam an feuchter Luft, rasch unter heftiger Gasentwickelung bei 100°, explosionsartig beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure; dasselbe löst sich in Ammoniak bei gelindem Erwärmen, leichter in Natronlauge, am besten in alkoholischem Natron unter Bildung von *Hydroxylamin*, wie die reducirende Eigenschaft der Flüssigkeit zeigt; genau neutralisirt, giebt diese nur mit concentrirter Silbernitratlösung in der Kälte ein stickstofffreies, weifses *Silbersalz*, wahrscheinlich $C_{10}H_7O_{12}Ag_5$, welches sich bei gelindem Erwärmen schwärzt und aus Wasser, beim Verdunsten über Schwefelsäure, in blumenkohlartigen, aus feinen

[1]) JB. f. 1885, 1438. — [2]) JB. f. 1885, 1382. — [3]) JB. f. 1886, 1363.

Nadeln bestehenden Aggregaten krystallisirt. Die gänzliche Abwesenheit von Essig-, Kohlen- und Oxalsäure wurde festgestellt.

L. Wolff[1]), dessen frühere Untersuchungen[2]) über die bei langsamer Destillation der Lävulinsäure entstehenden α- und β-Angelicalactone keinen bestimmten Aufschlufs über die Constitution dieser Verbindungen gegeben hatten, versuchte diese Frage indirect durch Bestimmung der Stellung des Broms in der aus dem α-Lacton leicht zu erhaltenden *Monobromlävulinsäure* zu lösen. Letztere stellte Er nach dem früheren Verfahren, theils auch direct, durch sehr langsames Eintropfen von 4 Thln. Brom in die auf einige Grade unter 0 abgekühlte Lösung von 3 Thln. *Lävulinsäure* in 12 Thln. concentrirter Salzsäure, Eingiefsen in Wasser nach zwei- bis dreistündigem Stehen, Abfiltriren von etwa entstandener Dibromlävulinsäure und Extrahiren mit Aether dar und krystallisirte sie mehrmals aus heifsem Schwefelkohlenstoff um. Bei der Einwirkung gleicher Moleküle Bromlävulinsäure und kohlensauren Natriums entwickelte sich, auch nach erfolgter Sättigung, Kohlensäure; nach drei bis vier Tagen, schneller beim Erwärmen auf 60 bis 70°, konnten aus der viel Bromnatrium enthaltenden, schwach alkalischen und deshalb erst angesäuerten Lösung durch Aether zwei neue Säuren, die *Acetacryl*- und *Hydroxylävulinsäure*, isolirt werden, entstanden im Sinne der Gleichungen $C_5H_7BrO_3 = C_5H_6O_3 + HBr$ und $C_5H_7BrO_3 + H_2O = C_5H_7(OH)O_3 + HBr$. Die geringe Ausbeute an Acetacrylsäure, die auch beim Kochen der Bromlävulinsäure mit Wasser nicht erheblicher wird, kann durch wenige Minuten dauerndes Kochen des *Natriumsalzes*, genaues Neutralisiren der beim Erkalten ausfallenden Bromlävulinsäure mit Natriumcarbonat, erneutes Kochen und Wiederholung dieses Verfahrens bis die Flüssigkeit schliefslich alkalisch bleibt, auf 30 bis 40 Proc. der Theorie gebracht werden. Die *Acetacrylsäure*, $C_5H_6O_3$, bildet in Aether und Alkohol leicht, schwieriger in kaltem Wasser und Chloroform lösliche, glänzende, zwischen 125 bis 125,5° schmelzende Blättchen, ihr *Calciumsalz*, $(C_5H_5O_3)_2Ca$,

---

[1]) Ber. 1887, 425. — [2]) JB. f. 1885, 1381.

leicht lösliche Wärzchen, das *Silbersalz*, $C_5H_5O_3Ag$, aus heifsem Wasser sternförmig gruppirte Nädelchen; das *Zinksalz* ist amorph. Ihr *Phenylhydrazinderivat* krystallisirt in gelben Nadeln. Sie addirt 1 Mol. Brom unter Bildung einer gegen Alkali unbeständigen *α-β-Dibromlävulinsäure*, welche isomer ist mit der schon bekannten β-Dibromlävulinsäure[1]) und aus Benzol-Schwefelkohlenstoff in weifsen, stark glänzenden, sehr leicht in Aether, Alkohol, sowie heifsem Benzol, schwer in Wasser und Schwefelkohlenstoff löslichen Nädelchen vom Schmelzpunkt 107 bis 108° krystallisirt. Wolff betrachtet, auf Grund der Bildung von Acetacrylsäure, $CH_3-CO-CH=CH-COOH$, aus Monobromlävulinsäure, diese als ein β-Derivat und legt dem *α-Angelicalacton*[2]) demgemäfs die Constitution $(CH_3)C(O)=CH-CH_2-CO$ bei. Derselbe weist ferner darauf hin, dafs der von Conrad und Guthzeit[3]) aufgefundene *Monobromlävulinsäure-Aethyläther* unbekannter Constitution sich von der obigen β-Bromlävulinsäure ableite, da er bei mehrstündigem Kochen mit 12 Thln. Wasser unter Kohlensäureentwickelung in *Acetacryl-* und *Hydroxylävulinsäure* übergeht; wird die Reaction rechtzeitig unterbrochen, so läfst sich aus der gekochten Lösung aber auch die durch einfache Verseifung entstandene *β-Bromlävulinsäure* vom Schmelzpunkt 59° gewinnen. Die als Hauptproduct der Einwirkung von Natriumcarbonat auf Monobromlävulinsäure entstehende, hellgelbe, ölige und sehr reactionsfähige *Hydroxylävulinsäure* (s. o.), $C_5H_7(OH)O_3$, ist in Wasser und Alkohol leicht, in den sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln nur wenig löslich, geht aus sauren Lösungen nur schwierig in Aether über und reducirt alkalische Silberlösung. Die untersuchten, leicht zersetzlichen *Salze* (K, Ca, Ba, Zn, Ag) sind mit Ausnahme des in absolutem Alkohol schwer löslichen *Zinksalzes*, $[C_5H_6(OH)O_3]_2Zn$, sämmtlich amorph und verharzen, gleich der freien Säure, beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösungen gegen 100° unter Kohlensäureentwickelung. Derselbe hat durch Behandeln der *Hydroxylävulinsäure* in ammoniakalischer Lösung mit Silberoxyd, neben

---

[1]) JB. f. 1885, 1383; f. 1884, 1141. — [2]) JB. f. 1885, 1382. — [3]) JB. f. 1884, 1141.

Essigsäure und anderen nicht näher untersuchten Körpern, eine bei 86° schmelzende, mit Wasserdampf flüchtige *Base*, $C_8H_{12}N_2$, erhalten, die sich identisch erwies mit dem von Gutknecht[1]) und Treadwell[2]) durch Reduction des Isonitrosomethylacetons gewonnenen *Dimethylketin* (Schmelzpunkt 87°, Siedepunkt 189°), ihre Entstehung aber nur der Einwirkung des Ammoniaks auf die Hydroxysäure verdankt und aus dieser, einfacher direct aus *β-Bromlävulinsäure*, durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen mit *concentrirtem Ammoniak* auf 110 bis 120°, nach den Gleichungen $2C_5H_7(OH)O_3 + 2NH_3 = C_8H_{12}N_2 + 2CO_2 + 4H_2O + H_2$; $2C_5H_7BrO_3 + 2NH_3 = C_8H_{12}N_2 + 2CO_2 + 2H_2O + 2HBr + H_2$ entsteht. Die Trennung von einer gleichzeitig gebildeten, nicht flüchtigen *Base* (Schmelzp. 202°) und einer *stickstoffhaltigen Säure* (Schmelp. 154°) gelang mittelst Wasserdampf. Das aus heifsem Wasser in langen, weifsen, glänzenden Nadeln krystallisirende, unregelmäfsig zwischen 74 bis 77° unter Wasserverlust schmelzende, aufserordentlich flüchtige, durch seinen intensiven Geruch charakterisirte *Dimethylketinhydrat* [3]) entspricht der Formel $C_8H_{12}N_2 . 3H_2O$. Es verwandelt sich im Exsiccator alsbald in spröde, glänzende, wasserfreie Prismen des Dimethylketins mit dem oben angegebenen Schmelz- und Siedepunkt und der, der Formel $C_8H_{12}N_2$ entsprechenden Dampfdichte. Beim Liegen an der Luft gehen dieselben wieder rasch in das Hydrat über; letzteres scheidet sich aus der wässerigen, beim Erkalten gern übersättigt bleibenden, völlig neutralen Lösung manchmal ganz plötzlich ab. Von den leicht und schon mit Ammoniak zersetzlichen, sauer reagirenden Salzen der schwachen, zweisäurigen Base wurden untersucht: ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches, wasserfrei bei 91° schmelzendes *Chlorhydrat*, $C_8H_{12}N_2 . HCl . 2H_2O$, ein diesem entsprechendes, aus heifsem Wasser in rothen, glänzenden Nadeln krystallisirendes, beim Kochen Zersetzung erleidendes *Platinsalz*, $(C_8H_{12}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, und ein anderes, durch directes Fällen einer salzs. Lösung der Base mit Platinchlorid in orangerothen Nadeln gewonnenes $C_8H_{12}N_2(HCl)_2 . PtCl_4 . 4H_2O$ [4]). Das durch sein indifferentes

[1]) JB. f. 1881, 418, 611. — [2]) Ebendaselbst. — [3]) JB. f. 1881, 418. — [4]) Ebendaselbst.

Verhalten gegen salpetrige Säure und Benzoylchlorid (bei 130°) als tertiäre Base charakterisirte Dimethylketin liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° ein in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlösliches, aus ersterem Lösungsmittel in hellgelben Nädelchen krystallisirendes *Jodmethylat*, $C_8H_{12}N_2 . CH_3J . 2H_2O$, das über Schwefelsäure entwässert einen citronengelben, bei 216°, unter Zersetzung in seine Componenten, schmelzenden Körper vorstellt; durch Schütteln mit Chlorsilber entsteht daraus das bei ca. 105° schmelzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche *Chlormethylat*, dessen *Platinverbindung* $C_8H_{12}N_2 . CH_3Cl . HCl . PtCl_4 . H_2O$ aus heifsem Wasser in orangerothen Prismen krystallisirt. Bei der Oxydation des *Dimethylketins* mit Permanganat in saurer Lösung resultiren hauptsächlich Kohlensäure, Essigsäure und Ammoniak, in alkalischer dagegen, je nach Temperatur und Concentration, verschiedene, gut krystallisirende Säuren, wovon eine, gemäfs der Gleichung $C_4(CH_3)_4N_2 + 12O = C_4(COOH)_4N_2 + 4H_2O$ entstandene, vierbasische Säure, deren in heifsem Wasser sehr schwer lösliches saures *Silbersalz*, $C_4(COOAg)_3COOHN_2$, analysirt wurde, das Vorhandensein von vier Methylgruppen im Dimethylketin beweist. Bei vorsichtigem Erwärmen eines Gemisches von 1 Thl. *Monobromlävulinsäure* und 3 Thln. *Anilin* im Wasserbade, wobei die Temperatur nicht über 100° gesteigert werden soll, entwickelt sich lebhaft Kohlensäure; neben harzigen Körpern und sehr geringen Mengen einer in Nadeln krystallisirenden, in Wasser leicht löslichen Verbindung von Carbylamingeruch, entstehen bromwasserstoffsaures Anilin und eine *Base* $C_{20}H_{22}N_2$, im Sinne der Gleichung $2C_5H_7BrO_3 + 4C_6H_5NH_2 = C_{20}H_{22}N_2 + 2C_6H_5NH_2 . HBr + 2CO_2 + 2H_2O$. Zur Gewinnung der Base zieht Wolff das Reactionsproduct mit verdünnter Salzsäure aus, treibt die harzigen Krystalle mit Wasserdampf über und krystallisirt sie ein- bis zweimal aus verdünntem Alkohol um. Die Ausbeute beträgt 65 bis 75 Proc. der berechneten Menge. Die so erhaltenen, atlasglänzenden, weifsen Blätter färben sich am Licht gelb und schmelzen zwischen 107 bis 108°; der Siedepunkt liegt bei 281°. Die Base ist in Aether, Chloroform, siedendem Alkohol, concentrirter Salz- oder Schwefelsäure leicht, in heifsem Wasser

schwer, in kaltem, sowie in verdünnter Salzsäure nahezu unlöslich; aus der Lösung in concentrirten Säuren wird sie durch Wasser unverändert gefällt. **Wolff** nimmt an, es ginge der Bildung der Base die Entstehung von Amidoketonen voraus, von welchen sich 2 Mol. unter Abgabe von Wasser condensirten: I. $C_5H_7BrO_3 + C_6H_5NH_2 = CH_3–CO–CH(NHC_6H_5)–CH_3 + CO_2 + HBr$. II. $C_5H_7BrO_3 + NH_3 = CH_3–CO–CH(NH_2)–CH_3 + CO_2 + HBr$. III. $C_5H_7(OH)O_3 + NH_3 = CH_3–CO–CH(NH_2)–CH_3 + CO_2 + H_2O$ und $2CH_3–CO–CH(NHC_6H_5)–CH_3 = (CH_3)C=C(CH_3)–N(C_6H_5)–C(CH_3)=C(CH_3)–N(C_6H_5) + 2H_2O$. In gleicher Weise giebt das nach II. und III. erhaltene Amidoketon die Verbindung $(CH_3)C=C(CH_3)–NH–C(CH_3)=C(CH_3)–NH$, die unter Abspaltung der zwei Imidwasserstoffatome in Dimethylketin, $(CH_3)C=(CH_3)–N–C(CH_3)=C(CH_3)–N$, übergeht. **Wolff** betont, dafs diese Formeln der tertiären Natur der Basen, der Existenz von vier Methylgruppen, sowie dem von **Treadwell**[1]) beobachteten Verhalten Rechnung tragen, dafs die Ketine Brom addiren; die von **Wleügel**[2]) und **Oeconomides**[3]) aufgestellten Formeln seien dagegen mit den Thatsachen nur schwer vereinbar. Derselbe macht ferner auf die offenbare Analogie in der Bildung obiger und verwandter Basen aufmerksam, die bei der Einwirkung von Ammoniak oder primären Aminen auf die, die Gruppen -CO-CHBr(Cl) und –CO–CH(OH) enthaltenden Körper entstehen. Als Beispiele führt Er an: das Benzoïnimid von **Erdmann**[4]), das Isoïndol von **Staedel**[5]), das Diphenyldiisoïndol von **Möhlau**[6]) und alle durch Reduction von Isonitrosoketonen erhaltenen, von **V. Meyer** und **Treadwell**[7]) als Ketine bezeichneten Verbindungen. Er nimmt an, diese Isonitrosoketone lieferten bei der Reduction erst Amidoketone der allgemeinen Formel $R_1–CO–CH(NH_2)R$, welche dann die oben beschriebene Condensation erlitten. **Wolff** hat, da die Bildungsweise des *Isoïndols* und dessen Charakter einer tertiären

---

[1]) JB. f. 1881, 417. — [2]) JB. f. 1882, 839. — [3]) JB. f. 1886, 998. — [4]) JB. f. 1865, 338; f. 1886, 1653. — [5]) JB. f. 1880, 587; f. 1883, 818. — [6]) JB. f. 1882, 620; f. 1883, 819. — [7]) Vgl. die Abhandl. JB. f. 1881, 417.

Base Ihn an der Richtigkeit der von Staedel[1]) dafür aufgestellten Formel $C_{16}H_{14}N_2$ zweifeln liefsen, diesen Körper im reinen Zustande wiederholt analysirt und nimmt für denselben die Formel $C_{16}H_{12}N_2$ an. Die wiederholt aus concentrirter Salzsäure bezw. heifsem Alkohol umkrystallisirte Verbindung bildet hellgelbe, breite, stark glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 196° (corr.). Hinsichtlich der *Nomenclatur* macht Er den Vorschlag, die Base $C_4H_4N_2$ = N–CH=CH–N–CH=CH im Hinblick auf ihre Beziehungen zum Pyridin und den Azinen (Chinoxalin und Phenazin) *Pyrazin* zu nennen, wonach die Bezeichnung der von letzterem sich ableitenden bekannten Basen sich wie folgt gestalten würde:

$C_4H_2(CH_3)_2N_2$ Dimethylpyrazin (Ketin)	$C_4H_2(C_6H_5)_2N_2$ Diphenylpyrazin (Isoïndol)	$C_4(CH_3)_4N_2$ Tetramethylpyrazin (Dimethylketin)
$C_4<^{(C_2H_5)_2}_{(CH_3)_2}>N_2$ Dimethyldiäthylpyrazin (Diäthylketin)	$C_4<^{(C_3H_7)_2}_{(CH_3)_2}>N_2$ Dimethyldipropylpyrazin (Dipropylketin)	$C_4<^{(C_4H_9)_2}_{(CH_3)_2}>N_2$ Dimethyldibutylpyrazin (Dibutylketin)
$C_4(C_6H_5)_4N_2$ Tetraphenylpyrazin (Benzoïnimid) (Ditolanazotid)	$C_4<^{(CH_3)_2}_{(COOH)_2}>N_2$ Dimethylpyrazindicarbonsäure (Ketindicarbonsäure)	
$C_4H_2(C_6H_5)_2(NC_6H_5)_2$ Tetraphenyldihydropyrazin (Diphenyldiisoïndol)	$C_4(CH_3)_4(NC_6H_5)_2$ Tetramethyldiphenyldihydropyrazin.	

Fr. Ernst[2]) fand im Verlauf Seiner[3]) früheren Versuche über die *Wasserstoffaddition* des *Thiophenkernes*, dafs die *α-Thiophensäure*[4]) durch Reduction mit *Natriumamalgam* in alkalischer Lösung bei Wasserbadtemperatur in eine, der angesäuerten Flüssigkeit durch Aether entziehbare *Tetrahydro-α-thiophensäure*, CH_2–CH_2–S–CH(COOH)–CH_2, übergeführt wird. Man reinigt diese durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kaltem Wasser und Verdunsten über Schwefelsäure; die bei 30° getrockneten Krystalle sind wasserfrei und schmelzen bei 51° (corr.). Aus

[1]) JB. f. 1877, 631. — [2]) Ber. 1887, 518. — [3]) JB. f. 1886, 1185. — [4]) Daselbst, S. 1858.

Wasser krystallisirt die neue Säure in grofsen, tafelförmigen, farblosen Blättern, wenn rein, in schönen Drusen, andernfalls scheidet sie sich gern als Oel ab; mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig, erleidet aber, für sich destillirt, Zersetzung; in Wasser und Alkohol löst sie sich sehr leicht, etwas weniger in Aether. Gleich der Tetrahydrothiophendicarbonsäure [1]) schmeckt sie sehr sauer; beide Säuren besitzen auch in ganz reinem Zustande einen eigenthümlichen, widerlichen Geruch und geben in der Hitze mit *Isatin* und Schwefelsäure sehr schön die Indopheninreaction. Die Verbindung zeigt das Verhalten eines Hydroadditionsproductes; sie scheidet beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung reichlich Silber ab und entwickelt Kohlenoxyd, obwohl nicht so regelmäfsig wie die Tetrahydrothiophendicarbonsäure, welche unter gleichen Umständen stets genau 1 Mol. dieses Gases liefert. Der mittelst Salzsäuregas dargestellte *Hydro-α-thiophensäure-Methyläther*, $C_4H_7SCOOCH_3$, eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit, siedet unzersetzt bei etwa 206° (uncorr.), der Siedepunkt des aus dem Silbersalz und Jodäthyl bereiteten, destillirbaren *Aethyläthers* wurde nicht bestimmt. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Ammonsalzes der Säure ein anfangs harziges *Silbersalz*, welches sich über Nacht in schöne, harte, glänzendweifse, in Wasser etwas lösliche Krystallkörner verwandelt. Das in Wasser lösliche, krystallinische, weifse *Calciumsalz*, $(C_4H_7SCOO)_2Ca$, enthält lufttrocken 3 Mol. Wasser, die bei 130° entweichen. Die als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der Hydrosäure dienende *α-Thiophensäure* war nicht, wie bisher üblich, aus Acetothiënon, sondern durch Oxydation von *Propiothiënon* bereitet worden, weil hierbei fast nur α-Thiophensäure und keine Nebenproducte entstehen. Das *Propiothiënon* erhielt Ernst durch Einwirkung von *Propionyl-* und Aluminiumchlorid auf *Thiophen*.

M. Römer [2]) hat durch Auflösen kleiner Portionen *α-Thiophensäure* [3]) in auf etwa 50° erwärmter, concentrirter Salpetersäure, welche zur Vollendung der Nitrirung noch fünf bis zehn Minuten lang im schwachen Sieden erhalten wurde, Eingiefsen der

---

[1]) JB. f. 1886, 1185. — [2]) Ber. 1887, 116. — [3]) JB. f. 1886, 1358.

erkalteten Flüssigkeit in kaltes Wasser und mehrmaliges Ausschütteln mit Aether *Mononitro-α-thiophensäure*, $C_4H_2SNO_2COOH$, dargestellt. Die nach dem Verdunsten des Aethers als braunrothes, nach einiger Zeit erstarrendes Oel hinterbliebene Nitrosäure kochte Er mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wassers und filtrirte die erkaltete Lösung vom ungelösten Oel ab. Aus den Filtraten kamen zunächst lange, farblose oder schwach gelblich gefärbte Nadeln, dann in geringer Menge auch kurze, farblose Nadelbüschel, bei deren Erscheinen rasch abfiltrirt wurde. Die Mutterlauge benutzte Er zum wiederholten Auskochen des ungelöst gebliebenen Oeles. Bei diesem Verfahren traten neben den erwähnten Büscheln in nicht unbedeutender Menge derbe, braunrothe, meſsbare Krystalle auf, die mit der Zange ausgelesen werden konnten und eine *andere Modification* der gleichen Nitrothiophensäure darstellten. Der Schmelzpunkt der derben Krystalle liegt annähernd bei 125°, derjenige der Nadeln bei etwa 145 bis 146°; während letztere bei längerem Stehen unter Wasser in die derbe Modification übergehen, verwandelt sich diese schon beim Umkrystallisiren aus Wasser ganz oder gröſstentheils in diejenige der Nadeln. Aehnliche Krystalle sind früher auch bei den Dinitrothiophenen [1]) beobachtet worden. Die in Büschelform auftretende Modification wurde wegen zu geringer Ausbeute und schwieriger Reingewinnung nicht untersucht. Die Nitro-α-Thiophensäure löst sich leicht in Alkohol; beide Modificationen geben, wie das Dinitrothiophen, mit einer Spur Natronlauge versetzt, eine prachtvoll fuchsinrothe, bei gröſserem Alkaliüberschuſs wieder verschwindende Färbung. Aus einer heiſsen, wässerigen, mit heiſser Silbernitratlösung versetzten Lösung der Säure scheiden sich beim Erkalten farblose Nadeln von *mononitro-α-thiophensaurem Silber*, $C_4H_2SNO_2COOAg$, ab. Beim Kochen des Silbersalzes mit Jodäthyl und Alkohol entstehen farblose Nädelchen des *Aethyläthers*, die durch Sublimation gereinigt, zwischen 70 bis 71° schmelzen. Das *Kupfersalz* der Säure, durch Mischen heiſser

[1]) JB. f. 1885, 1193; f. 1884, 919.

Lösungen der letzteren mit Kupfersulfat bereitet, bildet blaugrüne, wasserhaltige Prismen.

A. Hantzsch und O. Wohlbrück[1]) unternahmen es, die Constitution des von Oppenheim und Hellon[2]) erhaltenen, später von Israel[3]) untersuchten *Propiopropionsäure-Aethyläthers*[4]), $CH_3-CH_2-CO-(CH_2)_2-COOC_2H_5$ beziehungsweise $CH_3-CH_2-C(OH)=CH-CH_2-COOC_2H_5$, festzustellen. Sie haben die Darstellungsweise dahin abgeändert, dafs Sie, statt das Natrium nach und nach einzutragen, dasselbe in berechneter Menge, fein hirsekornartig granulirt, durch etwa zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade fast ganz in Lösung brachten, was leichter gelang, als beim Acetessigäther. Die Ausbeute betrug nach diesem Verfahren, selbst bei nicht besonderer Sorgfalt, etwa 30 Proc. der berechneten. Durch Reduction des Aethers in wässerig-alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam in der Kälte, bis Wasser kaum noch eine Trübung hervorrief, Abtreiben geringer Fettsäuremengen aus der schwach angesäuerten Lösung und Ausäthern des concentrirten, stark sauer gemachten Rückstandes erhielten Sie eine neue, syrupartige *Oxycapronsäure*, die *α-Methyl-β-oxyvaleriansäure*, $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH(CH_3)-COOH$, oder durch Ausziehen des nicht flüchtigen, mit Soda neutralisirten und zur Trockne gebrachten Rückstandes mit Alkohol deren *Natriumsalz*, $C_6H_{11}NaO_3$, in Form kleiner, luftbeständiger, nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfreier Blättchen. Die wässerige Lösung des Salzes giebt mit Blei-, Nickel-, Cadmium- und Quecksilberoxydsalzen keine, mit Quecksilberoxydulnitrat eine weifse, grau werdende, mit Kupfersulfat beim Erwärmen eine apfelgrüne, mit Silbernitrat in concentrirter Lösung eine amorphe, leicht aus Wasser umkrystallisirbare Fällung. Durch Erwärmen des *Natriumsalzes* mit etwas mehr als der gleichen Menge Phosphorjodid, unter Zusatz einiger Tropfen Wasser, erhielten Sie die *Methylpropylessigsäure*, $CH_3-(CH_2)_2-CH(CH_3)COOH$. Sie lösten das ölige Destillat in verdünntem Alkali, kochten das

---

[1]) Ber. 1887, 1320. — [2]) JB. f. 1877, 699. — [3]) Ann. Chem. 231, 197; vgl. JB. f. 1886, 1328, Anm. 3. — [4]) Siehe auch diesen JB. S. 1758.

Filtrat auf, säuerten es an, befreiten die ausgeschiedene, mit Aether verdünnte Säure durch Schütteln mit Quecksilber von Jod und trockneten sie mit Chlorcalcium. Die Säure siedet unter 737 mm Druck bei 193° und giebt, im Gegensatz zur normalen Capronsäure, mit Eisenchlorid eine charakteristische, fleischfarbene Fällung. Das *Calciumsalz* ist wasserfrei. Hantzsch und Wohlbrück folgern aus der Bildung von Methylpropylessigsäure aus Propiopropionsäureäther, dafs letzterer als *Methylpropionylessigäther* aufzufassen sei, entstanden nach der Gleichung $CH_3-CHNa-COOC_2H_5 + CH_3-CH_2-COOC_2H_5 = CH_3-CH(CO-CH_2-CH_3)-COOC_2H_5 + C_2H_5-ONa$. Das nach Israel[1]) dargestellte ölige *Monobromsubstitutionsproduct*, unzweifelhaft $C_2H_5CO-CBr(CH_3)-COOC_2H_5$, verwandelt sich bei 100°, analog den Monobromderivaten des Methylacetessigäthers und seiner Homologen, in eine krystallinische, der Tetrinsäurereihe angehörige Säure, wahrscheinlich *α-Propionylacrylsäure*, $C_6H_8O_3 = CH_2=C(COC_2H_5, COOH)$, die nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Wasser farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 106 bis 108° bildet. Salpetrige Säure spaltet den *Propiopropionsäureäther* im Sinne der Zersetzung monalkylirter Acetessigäther. Leitet man in die, mit der berechneten Menge *Natriumäthylat* versetzte, alkoholische Lösung salpetrige Säure ein, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden, dunstet rasch über Schwefelsäure ab und nimmt mit Aether auf, so erhält man, nach nochmaligem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel, reinen, bei 94° schmelzenden *α-Oximidopropionsäure-Aethyläther*, $CH_3-C(NOH)-COOC_2H_5$. Die Reaction verläuft somit analog wie beim α-Acetopropionsäureäther. Zum Vergleich haben Sie den *β-Acetopropionsäure-(Lävulinsäure-)Aethyläther* unter denselben Bedingungen mit salpetriger Säure behandelt; derselbe blieb — abgesehen von einer geringen Verseifung — unverändert; analog hätte sich β-Propionylpropionsäureäther verhalten müssen.

Dieselben hatten auch begonnen, die Einwirkung des *Natriums* auf höher *molekulare Fettsäureäther* zu studiren, die Reaction aber mit Rücksicht auf die umfassenden Arbeiten von

---

[1]) l. c.

W. Wislicenus[1]) nicht weiter verfolgt; Sie erwähnten nur, dafs bei Anwendung von *Isobuttersäureäther* enorm heftige Einwirkung stattfindet.

Vorstehende Mittheilungen veranlafsten A. Geuther[2]) zur Veröffentlichung einer schon früher niedergeschriebenen Abhandlung über die Constitution des *Propiopropionsäureäthers*[3]), welche Seiner Ansicht nach durch die Formel $(CH_3)C \equiv (=COH-CH_2-CH_3, COOC_2H_5)$ auszudrücken ist, und zwar deshalb, weil der Aether beim Vermischen mit Natriumalkoholat und darauf folgender Einwirkung von Jodäthyl nicht Aethylpropiopropionsäureäther, sondern statt dessen dieselben Zersetzungsproducte liefert, wie letzterer mit Alkohol und Natriumalkoholat in höherer Temperatur, nämlich nach Israel[4]) Propionsäure- und α-Aethylpropionsäureäther (Methyläthylessigäther), $CH_3-CH(C_2H_5)COOC_2H_5$. Die Leichtigkeit, mit welcher sich obige Zersetzung des Aethylpropiopropionsäureäthers, sowie die des Propiopropionsäureäthers vollzieht, führt Geuther darauf zurück, dafs in letzterem der Wasserstoff der Methylengruppe ersetzt sei. Die im Vergleich zum Acetessigäther sehr geringe Ausbeute bei der Darstellung des Propionpropionsäureäthers sucht Er aus dem Umstande zu deuten, dafs gleichzeitig neben dem Natriumderivat des letzteren Natriumalkoholat entstehe und dieses eine Zersetzung im angedeuteten Sinne bewirke.

Um die Frage nach der Constitution der *Vinaconsäure* (*Vinylmalonsäure*)[5]) endgültig zu lösen, versuchte A. Michael[6]) zunächst den *Trimethylentricarbonsäureäther* (1, 1, 2)[7]), für welchen die Formeln $(COOC_2H_5)_2C=[-CH_2-CH(COOC_2H_5)-]$ und $CH_2=C(COOC_2H_5)-CH(COOC_2H_5)_2$ aufgestellt worden sind, durch Einwirkung von *α-Bromacrylsäureäther* auf *Natriummalonsäureäther* darzustellen, indem Er annahm, dafs diese Synthese die Existenz des Trimethylenringes gänzlich ausschliefse. Er erhielt in der That einen Ester, der sich als identisch erwies mit dem, welchen

---

[1]) Dieser JB., S. 1545, 1728. — [2]) Ann. Chem. 239, 386. — [3]) Dieser JB., S. 1756; JB. f. 1877, 699. — [4]) Vgl. JB. f. 1886, 1328, Anm. (3). — [5]) JB. f. 1883, 1094; f. 1884, 1081; f. 1885, 1392. — [6]) J. pr. Chem. [2] 35, 132; Am. Chem. J. 9, 119. — [7]) JB. f. 1884, 1084.

Conrad und Guthzeit[1]) aus α-β-*Dibrompropionsäureäther* gewonnen haben. Den α-*Monobromacrylsäure-Aethyläther* bereitete Er nach der Methode von Wagner und Tollens[2]) durch sechsstündiges Erhitzen des Silbersalzes mit überschüssigem Bromäthyl auf 100°, nur wurden, statt mit Dampf zu behandeln, die mit Kühler und Vorlage verbundenen Röhren evacuirt und im Luftbade erhitzt. Bei dem Fractioniren im Vacuum geht der Aether, unter sehr geringer Zersetzung, zwischen 75 bis 77° (Druck etwa 30 mm) über; derselbe wirkt nach der Gleichung $CH_2{=}CBr{-}COOC_2H_5 + NaHC(COOC_2H_5)_2 = CH_2{=}C(COOC_2H_5){-}CH(COOC_2H_5)_2 + NaBr$ sehr heftig auf das Natriumderivat ein. Aus dem wie üblich behandelten Reactionsproduct konnte leicht der *Trimethylentricarbonsäure-Aethyläther* abgeschieden werden, dessen Siedepunkt in Uebereinstimmung mit Conrad und Guthzeit's Angaben bei 276° (bis 277°) lag. Die Verseifung desselben gelang am besten durch mehrstündiges Kochen mit der dreifachen der theoretischen Menge Barythydrat am Rückflufskühler; das abgeschiedene, in Wasser unlösliche Baryumsalz wird durch Salzsäure in Lösung gebracht, das Baryum als Sulfat gefällt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Die (am besten aus Eisessig) umkrystallisirte *Säure* besafs den früher von Conrad und Guthzeit angegebenen Schmelzpunkt 184° (bis 185°). Aus Wasser bildet sie harte, glänzende, concentrisch gruppirte Prismen, deren oft nicht gut ausgebildete Endflächen diesen eine kahnförmige Gestalt verleihen. Michael fand, dafs der nach beiden Methoden dargestellte Trimethylentricarbonsäureäther ein, jedoch sehr unbeständiges *Natriumderivat* liefert, wenn die Lösung von 1 Aequivalentgewicht Natrium in absolutem Alkohol auf denselben einwirkt; *Aethyljodid* oder *Benzylchlorid* setzen sich damit in der Kälte langsam, in der Hitze ziemlich schnell um, beim Fractioniren wird jedoch wieder unveränderter Aether zurückgewonnen. Der letztere verhält sich demnach in dieser Hinsicht ähnlich wie die aus Natriummalonsäureäther und Aethylenbromid entstehende Verbindung[3]). Michael glaubt, dafs der

[1]) JB. f. 1884, 1083. — [2]) JB. f. 1874, 584 ff. — [3]) JB. f. 1883, 1093; f. 1885, 1392.

von Perkin gegen die Constitution des Vinaconsäureäthers als $CH_2=CH-CH(COOC_2H_5)_2$ erhobene Einwand seine Bedeutung verloren habe, kommt aber in einer späteren Abhandlung [1]) hinsichtlich der Constitution des Trimethylentricarbonsäureäthers zu keiner bestimmten Entscheidung zwischen den drei möglichen Formeln [2]). Derselbe theilt schliefslich noch mit, dafs *α-β-Dibrompropionsäureäther* mit 1 Aequivalentgewicht *Natriumäthylat* heftig, unter Bildung des zwischen 200 bis 203° siedenden öligen *β-α-Bromäthoxypropionsäureäthers*, $CH_2Br-CH(OC_2H_5)-COOC_2H_5$, reagirt; einen bei Einwirkung von *2 Mol. Aethylat* auf 1 Mol. *Dibromäther* entstehenden, *halogenfreien Aether* hat Er nicht weiter untersucht.

C. A. Bischoff und A. Hausdörfer [3]) sahen Sich durch frühere Beobachtungen von Bischoff und Rach [4]) über die Einwirkung von Jodmethyl auf die Dinatriumverbindung des Acetylentetracarbonsäureäthers [5]) zur Untersuchung der Frage veranlafst, ob dieser Aether mit Natriumäthylat im Sinne der Gleichung $(COOC_2H_5)_2CH-CH(COOC_2H_5)_2 + C_2H_5ONa = (COOC_2H_5)_2CH-C(Na)(COOC_2H_5)_2 + C_2H_5OH$ reagire und welche Verbindungen weiter aus dem *Mononatriumderivat* mit Jod entständen. Als Sie 16 g reinen *Acetylentetracarbonsäure-Aethyläther* [6]) mit 1,15 g Natrium, in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit der auf das Metall berechneten, ebenfalls in Aether gelösten Menge Jod (6,35 g), dann noch mit 1 ccm ätherischer Jodlösung und schliefslich mit Wasser versetzten, die ätherische Schicht mit Natriumthiosulfat entfärbten und verdunsten liefsen, krystallisirten zunächst die charakteristischen, langen Nadeln des Acetylentetracarbonsäureäthers aus, denen derbe Tafeln des *Dicarbintetracarbonsäure-Aethyläthers* [6]) folgten. Beide Körper wurden durch fractionirte Krystallisation aus Aether und schliefslich aus Benzol rein erhalten. Der Verlauf der Reaction findet in nachfolgenden Gleichungen Ausdruck: I. $2(COOC_2H_5)_2-CH-CH(COOC_2H_5)_2 + 2C_2H_5ONa$

---

[1]) Am. Chem. J. 9, 124; daselbst S. 120. — [2]) Siehe die Originalabhandlungen. — [3]) Ann. Chem. 239, 129. — [4]) JB. f. 1886, 1370. — [5]) l. c. — [6]) JB. f. 1884, 1084, 1085.

$= (COOC_2H_5)_2C(Na)-(Na)C(COOC_2H_5)_2 + 2\,C_2H_5OH + (COOC_2H_5)_2$ $CH-CH(COOC_2H_5)_2$. II. $(COOC_2H_5)_2C(Na)-(Na)C(COOC_2H_5)_2$ $+ J_2 = (COOC_2H_5)_2C{=}C(COOC_2H_5)_2 + 2\,NaJ$.

J. Block, K. Kreckeler und B. Tollens[1]) vervollständigten Ihre früheren Mittheilungen[2]) über *Cyanvalerolacton*, *γ-Methylhydroxyglutarsäure* und die ihr entsprechende *Lactonsäure* $C_6H_8O_4$. Zur Darstellung der *γ-Methylhydroxyglutarsäure*, $CH_3-C(OH, COOH)$ $-(CH_2)_2-COOH$, empfehlen Dieselben, unter einem gut ziehenden Abzug 100 g *Lävulinsäure* in einen gekühlten, fast flüssigen Brei von 60 g Cyankalium und 20 g Wasser unter Umrühren einzutropfen, das gelbbräunliche, rahmartige Gemisch nach 24-stündigem Stehen in bedeckter Schale mit der dem Kalium äquivalenten Menge (90 g) Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht vorsichtig zu versetzen, die Masse nach zehn Stunden in einen Kolben zu bringen und achtmal mit Aether auszuschütteln. Den Destillationsrückstand des letzteren erwärmt man auf dem Wasserbade mit 100 g der gleichen Salzsäure. Die nach zehn Minuten — bei 80° — plötzlich unter Bildung von Chlorammonium eintretende Reaction ist nach weiteren zehn Minuten beendigt, worauf Salmiak und Säure durch fünfmalige Behandlung mit Aether getrennt und der in Wasser gelöste Verdampfungsrückstand in der Wärme mit so viel Barythydrat versetzt wird, dafs die Reaction auch bei längerem Kochen noch stark alkalisch bleibt. Aus der bis zur neutralen Reaction mit Kohlensäure behandelten, filtrirten Flüssigkeit krystallisirt nach dem Eindampfen das schon früher[3]) beschriebene *Baryumsalz* der γ-Methylhydroxyglutarsäure. Bei schnellem, vollständigem Eindunsten, ebenso beim Trocknen eines Tropfens der Lösung auf dem Objectträger hinterbleibt das Salz als Gummi, welches sich in einem feuchten Raume in Krystalle verwandelt; aus der wässerigen Lösung scheidet sich zuweilen plötzlich das *wasserfreie Salz* als Pulver ab. Durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure, Eindampfen des Filtrats zur Syrupdicke und weiteres zwei-

[1]) Ann. Chem. **238**, 287. — [2]) JB. f. 1885, 1409; f. 1886, 1376. — [3]) JB. f. 1885, 1409.

stündiges Erhitzen erhält man die durch Wasserabspaltung aus der γ-Methylhydroxyglutarsäure entstandene *Methylglutolactonsäure*[1]), $C_6H_8O_4 = CH_3-C(O)(COOH)-CH_2-CH_2-CO$, als schneeweifse Masse. Die sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, in reinem Zustande wenig zerfliefsliche, beim Impfen mit einer Spur derselben Säure in schönen Nadeln oder Prismen krystallisirende Verbindung giebt, im Gegensatz zur Lävulinsäure, nicht die bekannte Lieben'sche Jodoformreaction und destillirt im Vacuum fast unzersetzt[2]) bei 200 bis 215°. Dieselbe kann, mit Umgehung der Darstellung des Baryumsalzes der Methylhydroxyglutarsäure, auch durch directe Destillation des betreffenden Aetherrückstandes im Vacuum sogleich in Krystallen erhalten werden. Ein Versuch, das durch Einwirkung der Blausäure entstandene Cyanhydrin (s. o.), mit Kali zu verseifen, lieferte zwar Ammoniak, aber kein krystallisirendes Salz, und auch andere Methoden erwiesen sich als unzweckmäfsig. Die *Methylglutolactonsäure* liefert, in zehnfacher Verdünnung kochend mit Strontiumhydroxyd bis zur dauernd alkalischen Reaction versetzt, das, lufttrocken 4 Mol. Wasser enthaltende *Strontiumsalz* der *γ-Methylhydroxyglutarsäure.*

Das von allen Salzen dieser zweibasischen Säure am besten krystallisirende *Calciumsalz* hat die von Bredt[3]) angegebene Zusammensetzung $C_6H_8O_5Ca . 7 H_2O$; das *Zinksalz* $C_6H_8O_5Zn$ ist wasserfrei, ebenso das *Silbersalz* $C_6H_8O_5Ag_2$. Das *Blei-*, *Cadmium-* und *Magnesiumsalz* der γ-Methylhydroxyglutarsäure krystallisiren nur schwierig. Der Versuch, ein Natriumsalz der *Lactonsäure*, $C_6H_8O_4$, darzustellen, führte zu zwei *neutralen*, gummiartigen *Salzen* der Formel $C_6H_7O_4Na$ und $C_6H_8O_5Na_2$, von welchen letzteres ein Abkömmling der γ-Methylhydroxyglutarsäure ist. Als Sie das oben erwähnte Calciumsalz mit so viel der freien Lactonsäure, als der darin schon vorhandenen Säure entspricht, zur Salzhaut eindampften, erhielten Sie ein gut krystallisirendes

---

[1]) l. c. — [2]) Es empfiehlt sich, die Destillation dieser und anderer Säuren zur Vermeidung des Stofsens über einem kleinen Stückchen Zink vorzunehmen. — [3]) JB. f. 1881, 739.

Calciumsalz, $(C_6H_7O_4)_2Ca$, mit 4, 4½ oder 5 Mol. Wasser. Das durch Sättigen der Lactonsäure mit Ammoniak in der Kälte dargestellte *Ammoniumsalz* krystallisirt in Prismen; der *Aethyläther*, $C_8H_{12}O_4$, derselben siedet gegen 262°, der *Methyläther* bei 252°. Concentrirte Salzsäure bewirkt bei zweitägigem Kochen nicht die früher [1]) bei Anwendung von Schwefelsäure beobachtete Ueberführung in Lävulinsäure. — Zur Darstellung des *Cyanvalerolactons* [1]) und des *Methylglutolactonamids*, welche als Zwischenproducte beobachtet wurden, geben Sie folgende genauere Vorschrift: 60 g Cyankalium werden mit 100 g *Lävulinsäure* und nach 24 Stunden mit 80 g Salzsäure zusammengebracht, die Masse mit Aether ausgeschüttelt, der Rückstand desselben im Vacuum destillirt und das zwischen 150 bis 180° übergehende ölige Product mit Natriumcarbonat sowie mehrmals mit Aether behandelt. Dieser hinterläfst einen hellgelben Syrup, aus welchem sich in einer Kältemischung Krystalle des Cyanvalerolactons abscheiden. Dieselben schmelzen nach dem Absaugen zwischen 31 und 33°, sind in Alkohol und Aether leicht und auch, aber erst nach der etwas schwierigen Benetzung, nicht unbedeutend in Wasser löslich. Mit der gleichen Gewichtsmenge Salzsäure von 1,126 spec. Gew. läfst sich die Verbindung bei 80° verseifen. Das *Methylglutolactonsäureamid* sublimirt bei der Destillation (s. o.) von 215° ab in den Retortenhals; es wird auf porösen Thonplatten, dann durch wiederholtes Schmelzen mit einem Tropfen Wasser und Abpressen gereinigt. Das Amid schmilzt zwischen 121 bis 124° und kann auch durch Destillation des schön krystallisirenden *Ammoniumsalzes* der *Methylglutolactonsäure* gewonnen werden. Block, Kreckeler und Tollens weisen wiederholt darauf hin, dafs Ihre Säuren identisch sind mit den von Fittig und Bredt [2]) aus Isocaprolacton erhaltenen, die Säure $C_6H_8O_4$ aber ganz verschieden ist von der gleich zusammengesetzten und auch aus dem Malonsäureäther [3]) synthetisch dargestellten Methylglutaconsäure, $CH_3-CH(COOH)-CH=CH-COOH$, Kiliani's [4]) aus Saccharon.

[1]) JB. f. 1886, 1377. — [2]) JB. f. 1881, 738. — [3]) JB. f. 1884, 1145. — [4]) JB. f. 1883, 1363.

R. Otto und A. Rössing[1]) haben, zur Berichtigung einiger widersprechender Angaben über die durch Reduction der Dimethylmaleïnsäure (Pyrocinchonsäure) und der (s-)$\alpha\alpha$-Dichlordimethylbernsteinsäure (Dichloradipinsäure) sich bildenden *Butandicarbonsäuren*[2]), die Eigenschaften der letzteren nochmals geprüft. Die allein, beziehungsweise in vorwiegender Menge resultirende Säure geht, in ein etwa auf 190° erhitztes Bad gebracht, nicht, wie früher angegeben, bei 193 bis 194° unter Verflüssigung und Wasserabspaltung in ihr Anhydrid über, sondern die Umwandlung in das letztere erfolgt, wenn überhaupt, auf diese Weise jedenfalls nur sehr langsam, leicht dagegen im Wege der Destillation. Das *Anhydrid* schmilzt, wie Bischoff und Bach[3]) angaben, bei 86 bis 87° und krystallisirt aus wasserfreiem Aether in ansehnlichen, vierseitigen, höchst wahrscheinlich rhombischen Tafeln. Sonach ist jene Butandicarbonsäure ohne Zweifel die *symmetrische Dimethylbernsteinsäure*, $COOHCH(CH_3)-CH(CH_3)-COOH$, und sowohl identisch mit der Isoadipinsäure von v. Meyer[4]) als auch der *Hydropyrocinchonsäure* von Bischoff und Rach[5]). Die wiederholt aus Wasser, schliefslich aus Aether umkrystallisirte Säure schmilzt genau und scharf bei 195°, vorausgesetzt, dafs die Substanz zur Verhütung von Anhydridbildung bei niederer Temperatur zur Schmelzpunktsbestimmung in ein ca. 192° warmes Bad gebracht wird; andernfalls schmilzt sie unter den früher beschriebenen Erscheinungen. Nicht bestätigt fanden Dieselben die früher gemachte Beobachtung, dafs *s-Dimethylbernsteinsäure* durch Erhitzen bis zur (vermeintlichen) Anhydridbildung und Aufnehmen des Productes in Wasser theilweise in die, in *geringer Menge* bei der Reduction der Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure sich bildende *Butandicarbonsäure* vom Schmelzpunkte 240 bis 241° übergehe; gleichgültig, ob die Dimethylbernsteinsäure bis zur Destillation, also wirklichen Anhydridbildung, oder nur bis zur Verflüssigung (scheinbaren An-

[1]) Ber. 1887, 2736. — [2]) JB. f. 1885, 1406 u. f.; f. 1886, 1370, 1389. — [3]) JB. f. 1886, 1371, 1389. — [4]) JB. f. 1882, 378. — [5]) JB. f. 1885, 1401; f. 1886, 1370.

hydridbildung) erhitzt worden war. In unerklärtem Widerspruche mit ihren eigenen Beobachtungen fanden Sie den Schmelzpunkt einer früher von Beckurts auf dem angegebenen Wege dargestellten Säure von Neuem bei genau 241°; die Analyse des nochmals aus Wasser umkrystallisirten, über Schwefelsäure getrockneten Präparates stimmte zur Formel $C_6H_{10}O_4$, wonach in der That eine Butandicarbonsäure vorlag. Die Angabe Leuckart's[1]), das obenerwähnte, bei 87° schmelzende Anhydrid, welches nach Bischoff und Rach bei Wasseraufnahme nur die symmetrische Dimethylbernsteinsäure regenerirt, liefere hierbei neben dieser einen zweiten, scharf bei 121 bis 122° schmelzenden Körper, fand volle Bestätigung; sowohl das aus ganz reiner, als auch das aus glatt zwischen 192 bis 195° schmelzender s-Dimethylbernsteinsäure durch Destillation hergestellte, aus Aether krystallisirte Anhydrid vom Schmelzpunkt 86°, schied beim Verdunsten seiner, einige Zeit bei Wasserbadwärme gehaltenen wässerigen Lösung zunächst *s-Dimethylbernsteinsäure*, schliefslich aber eine Verbindung ab, welche nach ihren krystallographischen Eigenschaften und dem Schmelzpunkt (119 bis 121°) identisch war mit der schon früher beobachteten, als *Aethylmethylmalonsäure* bezeichneten *Butandicarbonsäure* (S. 1766). Die Menge derselben betrug etwa die Hälfte des Reactionsproductes. Die vorliegenden, differirenden Angaben bezüglich des wechselnden Wassergehaltes des *s-dimethylbernsteinsauren Bleies*[2]) in Einklang zu bringen, ist nicht gelungen; ein durch Fällung bei gewöhnlicher Temperatur dargestelltes, lufttrockenes Salz ward nach dem Trocknen bei 150° unter Verlust von 1,5 Proc. wasserfrei, ein anderes, aus lauwarmer Flüssigkeit gefälltes Salz enthielt lufttrocken 4,9 Proc. und bei 120° kein Wasser mehr. Durch Behandeln der *s-Dimethylbernsteinsäure* mit einem Ueberschufs von *Acetylchlorid* in gelinder Wärme nach der Anschütz'schen Methode[3]) geht die Säure leicht und vollständig in ein sehr reichlich in Aether lösliches, daraus in kleinen rhombischen Tafeln krystallisirendes, schon bei 38° schmelzendes Anhydrid über, welches mit dem durch Destillation

[1]) JB. f. 1885, 1402. — [2]) Daselbst, S. 1406; f. 1882, 378. — [3]) JB. f. 1874, 1075 f.

entstehenden isomer ist und im Gegensatz zu letzterem beim Behandeln mit Wasser ausschliesslich die ursprüngliche Säure (Schmelzpunkt 195°) regenerirt; das aus dieser durch Destillation etc. hergestellte Anhydrid (Schmelzpunkt 86°) ging mit Wasser wieder in s-Dimethylbernsteinsäure, aber auch in die bei 121 bis 122° schmelzende Säure über. Nach H. Vater sind die Krystalle des bei 38° schmelzenden Anhydrids sämmtlich hohl, ihre Aufsenwände ungemein dünn; durch ein ungleichmäfsig vertheiltes Pigment erscheint die anscheinend farblose Substanz im durchfallenden Licht unter dem Mikroskop kaffeebraun gefärbt, im auffallenden Lichte dagegen, wegen (mikroskopisch) rauher Oberfläche und zahlreicher Poren, weifs und matt. Drei besonders kleine, relativ am besten ausgebildete Krystalle mit schwachem Glasglanz erwiesen sich als rhombisch umgrenzte, doppelbrechende, unter dem Orthoskop diagonal auslöschende Tafeln; ihr spitzer Innenwinkel betrug 79,9, 78, beziehungsweise 83,9°. Die bei 118 bis 120, in ganz reinem Zustande bei 121° schmelzende, früher [1]) für *Aethylmethylmalonsäure* gehaltene *Butandicarbonsäure* bleibt, nach den von Otto und Rössing jetzt mit gröfseren Materialmengen gemachten Beobachtungen, sowohl bei der Destillation als auch bei etwa zweistündigem Erhitzen auf 180° fast unverändert. Nur im Anfang bräunt sie sich etwas, wobei ein an Caramel oder Pyrotraubensäure erinnernder Geruch und eine nicht von Kohlensäure herrührende Gasentwickelung auftritt. Sie ist leichter löslich in Wasser, als die bei 195° schmelzende s-Dimethylbernsteinsäure; auch unterscheidet selbst das ungeübte Auge ihre meist wohl ausgebildeten, durchsichtigen, wasserhellen Krystalle leicht von den weifsen, opaken, undeutlichen (triklinen) Nadeln der höher schmelzenden Säure. Vater giebt davon folgende krystallographische Beschreibung: Krystallsystem: rhombisch. $a:b:c = 0{,}92:1:0{,}76$. Die nach der Makroaxe prismatisch entwickelten Krystalle zeigen nur die Flächen $\bar{P}\infty$ (101), $\infty\breve{P}\infty$ (010), ∞P(110) und $\infty\bar{P}\infty$ (100). Die dem unbewaffneten Auge wohl ausgebildet erscheinenden Kry-

[1]) JB. f. 1885, 1407.

stalle sind aus einer gröfseren Anzahl subparalleler Individuen aufgebaut, daher die beträchtlichen Schwankungen der Winkelwerthe (110) : (110) = 84° 56′ (ca.) ($\bar{1}$01) : (101) = 79° 19′ (ca.). Die Substanz ist in chemisch reinem Zustande farblos; einige Krystalle besitzen eine farblose Kernform; im Allgemeinen sind sie durch geringe Verunreinigung wachsgelb bis gelblichbraun gefärbt, ihre Flächen zeigen wachsähnlichen, die Spaltflächen schwachen Glasglanz. Aus keiner der letzteren tritt eine optische Axe in Luft aus; wegen sehr vollkommener Spaltbarkeit nach vier Richtungen zerbröckelt die Substanz bei Versuchen zur Herstellung von Präparaten in anderen Richtungen. Nach der Analyse der Säure und ihres Silbersalzes ist die Verbindung eine bisher nicht beschriebene *Butandicarbonsäure* und nicht, wie Otto und Beckurts fälschlich annahmen, Aethylmethylmalonsäure. Als einige Gramm dieser Butandicarbonsäure mit einigen Cubikcentimetern Acetylchlorid im Oelbade zwei Stunden gelinde erwärmt und der Ueberschufs des letzteren verdunstet wurde, entstanden grofse, eisblumenartige Krystalle eines *Anhydrids* vom Schmelzpunkt 86 bis 87° (S. 1766), die auch in der Krystallform dem aus der s-Dimethylbernsteinsäure durch Erhitzen entstehenden Anhydrid glichen. Die wässerige Lösung derselben setzte bei sofortigem Verdunsten einmal viel, bei 120 bis 121°, und einen Rest bis 125° schmelzender Krystalle; nach 12stündigem Verweilen in gelinder Wärme aber Krystalle vom Schmelzpunkt 127 bis 129° ab; bei einem zweiten Versuche regenerirte die, sofort nach der Darstellung (innerhalb etwa 12 Stunden) verdunstete Lösung des Anhydrids dagegen nur die bei 121° schmelzende Säure. Hieraus geht hervor, dafs beide Anhydride *nicht identisch* sind. Trotz des verschiedenen Verhaltens gegen Wasser sind nach Kloos die Krystallformen beider die gleichen. Das aus symmetrischer Dimethylbernsteinsäure durch Erhitzen erhaltene Präparat bildete Tafeln von rhombischem Habitus mit annähernd gleich grofsen Winkeln (117 bis 118° beziehungsweise 62 bis 63°), wie sie die mittelst Acetylchlorid aus der Butandicarbonsäure (Schmelzp. 121°) gewonnenen Krystalle besafsen, doch waren die Tafeln kleiner und dünner; sie löschen im polarisirten Licht, bei gekreuzten Nicols, sämmt-

lich parallel ihren Diagonalen aus und sind deshalb wahrscheinlich rhombisch; die Randflächen sind sehr schmal. — Die wesentlichsten Unterschiede der beiden Butandicarbonsäuren sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Verhalten beim Erhitzen	Verhalten gegen Acetylchlorid
s-Dimethylbernsteinsäure Schmelzpunkt 195°.	Giebt Anhydrid Schmelzpunkt 87° (I.)	Giebt Anhydrid Schmelzpunkt 38° (II.)
Butandicarbonsäure Schmelzpunkt 121°.	Bleibt unverändert.	Giebt Anhydrid Schmelzpunkt 87° (III.)
Butandicarbonsäure Schmelzpunkt 241°.	Nicht verändert.	Unverändert bei gewöhnlichem Druck.

Verhalten der Anhydride gegen Wasser.

I. Giebt s-Dimethylbernsteinsäure und Butandicarbonsäure vom Schmelzpunkt 121°.

II. Giebt nur s-Dimethylbernsteinsäure.

III. Giebt im Wesentlichen eine Butandicarbonsäure vom Schmelzpunkt 121°.

Hinsichtlich der aus der *Dimethylmaleïnsäure* durch Reduction mit Natriumamalgam entstehenden Producte machen Otto und Rössing, Rach gegenüber, darauf aufmerksam, dafs eine solche Reduction schon von Otto und Beckurts [1]) ausgeführt und beschrieben worden sei; als Sie neuerdings 6 g *Pyrocinchonsäure* nach Rach [2]) reducirten, konnten Sie weitere als die bekannten Producte nicht auffinden. Schliefslich haben Dieselben 10 g chemisch reiner *Dichloradipinsäure* [3]) (α-α-Dichlordimethylbernsteinsäure) bei gewöhnlicher Temperatur in wässeriger Lösung mit Zink und Schwefelsäure reducirt und 6 g eines chlorfreien Productes erhalten, aus dem Sie durch fractionirte Krystallisation einen, schliefslich bei 195° schmelzenden Hauptantheil isolirten. Die übrigen Fractionen schmolzen sehr unregelmäfsig; nämlich bei 185 bis 187°, 185 bis 222°; 122 bis 125°, die letzte

[1]) JB. f. 1885, 1407. — [2]) JB. f. 1886, 1388. — [3]) JB. f. 1885, 1404.

bei 98 bis 125°. Durch Reduction mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung gewannen Sie aus 30 g derselben Säure nur 9 g festes Product, dessen einzelne Fractionen bei 195°, 126 bis 129°, 120 bis 126°, 114 bis 122° und 115 bis 120° schmolzen.

Einen vorläufigen, der Wiederaufnahme Seiner früheren [1]) Versuche erwachsenen Beitrag zur Kenntnifs der *isomeren Dialkylbernsteinsäuren* hat auch C. A. Bischoff [2]) geliefert. Er veranlafste Voit, die Verseifung des *α-β-Dimethyläthenyltricarbonsäureäthers* [3]) in gröfserem Mafsstabe vorzunehmen. Derselbe bestätigte die hierüber schon früher von Bischoff und Rach [3]) gemachten Angaben und stellte fest, dafs bei der Verseifung mit Salzsäure, im Einklange mit den Beobachtungen von Leuckart [4]), eine zweite Säure entsteht, welche identisch ist mit der bei 120° schmelzenden, leicht löslichen *Butandicarbonsäure*, die Otto, Weidel und Brix als *Aethylmethylmalonsäure* beschrieben haben und die ferner identisch ist mit dem *Umwandlungsproduct* der hochschmelzenden, schwer löslichen *Dimethylbernsteinsäure* [5]). Dafs Aethylmethylmalonsäure nicht vorlag, wurde nach dem von Otto und Rössing [5]) eingeschlagenen Verfahren dargethan; aufserdem ist es Voit gelungen, die beiden *symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren* wieder in *Pyrocinchonsäure* überzuführen.

W. Grünewald [6]) stellte, unabhängig von Paal und Püschel [7]), auf dem nämlichen Wege wie Diese, ein *Orthothioxen* und daraus *o-Thiophendicarbonsäure* dar. Er führte zunächst in den *Acetessigäther* mittelst Chloressigäther den Rest der Essigsäure, dann durch Jodmethyl die Methylgruppe ein und verseifte den erhaltenen *α-Methylacetbernsteinsäure-Aethyläther* mit Salzsäure. Aus 500 g Acetessigäther gewann Er auf diese Weise 250 g *β-Methyllävulinsäure* als röthlichen Syrup. Je 10 g derselben lieferten, mit 17 g sogenanntem Phosphortrisulfid innig gemischt und aus einer geräumigen Retorte destillirt, wobei die durch schwaches Erwärmen eingeleitete Reaction von selbst zu Ende

[1]) JB. f. 1886, 1370. — [2]) Ber. 1887, 2988. — [3]) JB. f. 1886, 1371. — [4]) Vgl. die JB. f. 1885, 1402 citirte Abhandlung. — [5]) Dieser JB., S. 1768. — [6]) Ber. 1887, 2585. — [7]) Dieser JB., S. 1292.

ging, ein gelbes, übelriechendes Oel u. z. etwa 150 g aus 250 g Methyllävulinsäure. Aus dem bei der fractionirten Destillation zwischen 120 bis 150° übergehenden, etwa $^1/_3$ betragenden Antheil wurde durch dreistündiges Kochen über festem Aetzkali und darauf folgende Destillation über Natrium das Thioxen als farbloses, stark lichtbrechendes, nach Petroleum riechendes Oel abgeschieden. Das reine *o-Thioxen*, $CH{=}CH{-}S{-}C(CH_3){=}C(CH_3)$, siedet bei 136 bis 137° (corr.) und hat bei 21° das spec. Gewicht 0,9938. Dasselbe gab, mit einprocentiger alkalischer Permanganatlösung in der zur Oxydation beider Methylgruppen ausreichenden Menge behandelt, eine mit Wasserdampf flüchtige *Thiophenmonocarbonsäure* vom Schmelzpunkt 134,5°, aus welcher bei nochmaliger Oxydation ein wieder durch Wasserdampf trennbares Gemisch von Mono- und Dicarbonsäure resultirte. Die nicht flüchtige *o-Thiophendicarbonsäure* krystallisirt aus dem eingeengten Rückstande in langen, bei 260° noch nicht schmelzenden und in höherer Temperatur Zersetzung erleidenden Nadeln. Einige Zeit mit *Resorcin* auf 200° erhitzt, lieferte sie, ähnlich der Phtalsäure, eine Schmelze, deren dunkelrothe, alkalische Lösung beim Verdünnen gelb wurde und dann eine schöne, gelbgrüne Fluorescenz annahm. Das aus dem *Ammoniumsalz* durch Fällung bereitete *Silbersalz*, $C_4H_2S(COOAg)_2$, bildet in Wasser unlösliche, weifse Flocken, ebenso das *Bleisalz*, $C_4H_2S(COO)_2Pb$; das in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht lösliche *Baryumsalz* ist wasserfrei; der aus dem Silbersalz dargestellte *Dimethyläther*, $C_4H_2S(COOCH_3)_2$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 59,5° schmelzenden Blättchen. Das bei der fractionirten Destillation des Rohthioxens bei 150 bis 250°, der Hauptmenge nach zwischen 220 bis 235° Uebergegangene war phenolartiger Natur.

L. Boutroux[1]) machte darauf aufmerksam, dafs das von F. Volpert[2]) als neu beschriebene, krystallisirte *Ammoniumsalz* der *Gluconsäure* von Ihm schon früher[3]), allerdings als Derivat einer *Zymogluconsäure*[4]) genannten Säure dargestellt und hinsicht-

[1]) Compt. rend. 104, 369. — [2]) JB. f. 1886, 1379. — [3]) Vgl. die JB. f. 1880, 1131 citirte Abhandlung. — [4]) Vgl. die JB. f. 1886, 1874 citirte Abhandlung.

lich seiner krystallographischen Eigenschaften untersucht worden sei. Die Identität der letzteren, durch eine besondere Gährung des Traubenzuckers erhaltenen Säure mit der *Gluconsäure* von Hlasiwetz und Habermann[1]), konnte Er unter Benutzung der verbesserten Darstellungsmethode von Kiliani und Kleemann[2]) an dem krystallisirten *Ammoniumsalz*, sogar schon durch Winkelmessungen unter dem Mikroskop, nachweisen. Das Salz wird durch Versetzen seiner wässerigen Lösung mit Alkohol nur in mikroskopischen, aus Wasser in grofsen Krystallen, am besten jedoch so erhalten, dafs man einige Tropfen der bei 80° concentrirten, wässerigen Lösung erstarren läfst, die Hauptmasse damit zur Krystallisation bringt, sie in etwas mehr als dem gleichen Gewicht siedenden, ammoniakhaltigen Wassers löst und von den sich beim Erkalten abscheidenden Krystallen die am besten entwickelten in der abgegossenen kalten Mutterlauge zu mefsbaren Formen heranwachsen läfst. Boutroux versuchte auch Seine *Oxygluconsäure*[3]) mit Maumené's[4]) *Hexepinsäure* zu vergleichen; es gelang Ihm jedoch nicht, durch Oxydation von Rohrzucker mit Salpetersäure, nach dem Verfahren dieses Forschers, andere unlösliche Kalksalze als diejenigen der *Oxal-* und *Zuckersäure* aufzufinden, weshalb Er die Existenz Seiner Oxygluconsäure als einer besonderen Säure aufrecht hält. Dagegen trat E. Maumené[5]) für die Identität letzterer und der Hexepinsäure ein; Er glaubt die negativen Resultate von Boutroux in den von Demselben eingehaltenen Versuchsbedingungen begründet und theilte mit, dafs *Hexepinsäure* auch mittelst Kupfernitrat oder Fehling'scher Lösung erhalten wird.

H. Thierfelder[6]) veröffentlichte die Resultate einer eingehenden Untersuchung über die zuerst von Schmiedeberg und Meyer[7]) erhaltene *Glykuronsäure*[8]), die, wie Spiegel[9]) nachgewiesen hat, identisch ist mit der aus der Euxanthinsäure durch Spaltung hervorgehenden Säure. Er hat die Spiegel'sche

---

[1]) JB. f. 1870, 838. — [2]) JB. f. 1881, 1060. — [3]) JB. f. 1886, 1874. — [4]) Daselbst S. 1875. — [5]) Compt. rend. **104**, 511. — [6]) Zeitschr. physiol. Chem. **11**, 388. — [7]) JB. f. 1879, 986. — [8]) JB. f. 1886, 1380. — [9]) JB. f. 1882, 1154.

Methode verbessert und giebt zur Gewinnung der Glykuronsäure folgende Vorschrift: Der gelbe, ostindische, *Purree* genannte, hauptsächlich aus dem *Magnesiumsalz* der *Euxanthinsäure* bestehende Farbstoff wird mit Wasser zu einem dünnen Brei zerrieben, mit Salzsäure digerirt, der Rückstand abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und zweimal aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Die so gewonnene *Euxanthinsäure* wird mit 10 bis 20 Thln. Wasser [1]) im Papin'schen Topfe unter Umrühren zum Kochen erhitzt und der Inhalt, zur Vertreibung des atmosphärischen Sauerstoffs, bei geöffnetem Deckel noch einige Zeit im Sieden erhalten. Dann steigert man die Temperatur auf 120° und erwärmt eine Stunde auf 120 bis 125°, worauf die Flamme zu löschen ist; nach dem Erkalten filtrirt man die klare, hellgelb gefärbte, stark saure Flüssigkeit vom suspendirten *Euxanthon* [1]) und unveränderter Euxanthinsäure ab, bringt den Filterrückstand wieder in den Papin'schen Topf und behandelt denselben noch zweimal in der gleichen Weise. Die Filtrate werden in flachen Schalen über freiem Feuer bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur — besser unter der Luftpumpe — zum dünnen Syrup eingedampft; bald scheiden sich dicke, bräunliche Krystalle von *Glykuronsäureanhydrid* [2]) ab; die Mutterlaugen, welche keine Neigung zum Krystallisiren mehr zeigen, kocht man, mit Wasser verdünnt, zehn Minuten am Rückflufskühler, wodurch es bei wiederholter Behandlung gelingt, die darin enthaltene Säure fast vollständig in krystallisirendes Anhydrid überzuführen. Dieses wird mehrmals aus Wasser unter Beigabe von Thierkohle umkrystallisirt. Die freie *Glykuronsäure*, aus dem Baryumsalz durch Schwefelsäure abgeschieden, ist, wie schon Spiegel [3]) beobachtete, ein nicht krystallisirender Syrup. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung geht sie unvollständig in das Anhydrid über und müssen deshalb die Mutterlaugen immer von Neuem gekocht werden. Das *Anhydrid* bildet schöne, harte, monokline Krystalle von süfsem, gleichzeitig etwas bitterem Geschmack; seine wässerigen Lösungen sind sowohl beim Stehen an der Luft als auch beim Concentriren

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 274. — [2]) JB. f. 1882, 1154. — [3]) l. c.

unter der Luftpumpe beständig; beim Eindampfen auf dem Wasserbade nehmen sie nach einiger Zeit saure Reaction an. Eine mit Barytwasser deutlich alkalisch gemachte Lösung bleibt klar und wird nach einiger Zeit wieder neutral; auf weiteren Zusatz von Barytwasser oder beim Versetzen einer Lösung der freien Glykuronsäure mit überschüssigem Barytwasser fällt ein charakteristischer, feinflockiger Niederschlag des *basischen Salzes*; zehnprocentige Lösungen von *glykuronsaurem Kali* werden durch gleich concentrirte Lösungen von Zink-, Cadmium-, Kupfer- und Magnesiumsulfat, Eisenchlorid, Quecksilberacetat, Strontium- und Silbernitrat nicht getrübt; aus dem Baryumsalz erhält man mit Kalium- beziehungsweise Natriumsulfat gut krystallisirende *Alkalisalze.* Aus etwas concentrirterer Lösung scheidet sich das *Kaliumsalz*, $C_6H_9O_7K$, in blumenkohlartigen Gebilden ab, die Neigung zeigen, über die Flüssigkeitsoberfläche herauszuwachsen. Das abgepreſste Salz krystallisirt aus warmem Wasser in völlig farblosen, lichtbrechenden Nadeln mit vier Prismenflächen und domatischen Abstumpfungen; es bräunt sich im feuchten Zustande an der Luft bald, hält sich aber über Schwefelsäure unverändert. Das weniger leicht krystallisirende *Natronsalz* bildet gewöhnlich feine, dendritisch verzweigte, radiär gestellte Nadeln. Das *Zink-*, *Cadmium-*, *Kupfer-*, sowie *Kalk-* und *Silbersalz* wurden nur als syrupartige Massen erhalten. Nach der E. Fischer'schen [1]) Methode zur Darstellung von Phenylhydrazinderivaten konnte aus dem Anhydrid der Säure ein zur Analyse geeigneter Körper nicht dargestellt werden; ein brauchbares Product gewinnt man dagegen durch einstündiges Erhitzen einer Lösung von 1 Thl. *glykuronsaurem Kalium*, 2 Thln. *salzsaurem Phenylhydrazin* und 3 Thln. essigsaurem Natron in 20 Thln. Wasser in Gestalt mikroskopischer, gelber Nadeln, deren Farbe allmählich in Braun übergeht. Der im Verlauf der ersten fünf Stunden gebildete; rein gelbe, mit Wasser gewaschene, ausgepreſste, mit wenig warmem Alkohol aufgenommene und wieder durch Wasser gefällte Niederschlag ist, über Schwefelsäure ge-

[1]) JB. f. 1884, 1623.

trocknet, eine hellgelbe, amorphe, leicht zerreibliche Masse, welche neutral reagirt, Fehling'sche Lösung in der Wärme reducirt und zwischen 114 bis 115° schmilzt. Die Ausbeute beträgt 25 Proc. des angewandten Kalisalzes. Das *Phenylhydrazinderivat* gab zu der Formel $C_{42}H_{48}N_{10}O_{10}$ stimmende Zahlen; Thierfelder glaubt, dafs dasselbe vielleicht durch Aneinanderlagerung je eines Moleküls $(C_6H_5N_2H)CH-C(C_6H_5N_2H)-(CHOH)_3-COOH$ und $(C_6H_5N_2H)CH-C(C_6H_5N_2H)-(CHOH)_3-COOHH_2N_2HC_6H_5$ entstanden sei. Ein noch nicht näher untersuchter *Benzoësäureäther* der *Glykuronsäure* oder ein Gemisch solcher Aether wurde nach der Baumann'schen Methode [1]) als zäher, an den Wandungen haftender Niederschlag, bei der Einwirkung von 4 Mol. *Benzoylchlorid* auf 1 Mol. *Glykuronsäure* in Gegenwart von Natronlauge, erhalten. Die Substanz ist in Wasser nicht, in warmem Alkohol leicht löslich. Das unter der Luftpumpe bis zum constanten Gewicht getrocknete *Anhydrid*, welches bei langsamem Erhitzen auf 110° keine weitere Gewichtsabnahme und nur ganz schwache Gelbfärbung zeigt, ist in wässeriger Lösung optisch activ; im grofsen Landolt'schen Apparat (Princip Lippich) ergab sich mit 8- bis 14 procentigen Lösungen bei 18° für $[\alpha]_D$ der Werth 19,25; die specifische Drehung nimmt mit der Verdünnung zu und wächst mit steigender Temperatur, welche Thatsache durch nachstehende Tabelle belegt wird:

Versuch	Glykuronsäureanhydrid in 1 ccm	Specifische Drehung bei			
		5°	18°	28°	34°
1	0,1414	+ 17,61	+ 19,15	+ 20,83	+ 21,00
2	0,09575	+ 17,63	+ 19,26	+ 20,37	+ 21,10
3	0,07719	+ 17,72	+ 19,35	+ 20,47	+ 21,27

Das *Kalisalz* der Säure dreht gleich stark, wie die in ihm enthaltene Anhydridmenge; der Einflufs der Verdünnung macht sich

[1]) JB. f. 1886, 1426.

im gleichen Sinne bemerkbar. Die Glykuronsäure reducirt alle zum Nachweis von Dextrose brauchbaren Metallsalzlösungen und entfärbt alkalische Indigolösung. Im Mittel entsprechen 0,989 Thle. Glykuronsäureanhydrid 1 Thl. Dextrose, d. h. gleiche Moleküle von genanntem Anhydrid und von Dextrose besitzen gleiches Reductionsvermögen. *Brom* führt Glykuronsäure in *Zuckersäure* über, vermuthlich nach der Gleichung $COOH-(CHOH)_4-CHO + Br_2 + H_2O = COOH-(CHOH)_4-COOH + 2HBr$; die von Schmiedeberg und Meyer[1]) ausgesprochene Vermuthung, dafs die Glykuronsäure zwischen der Glycon- und Zuckersäure stehe und sich zu diesen wie die Glyoxylsäure zur Glycolsäure und Oxalsäure verhalte, findet hierdurch Bestätigung. Seine Bemühungen, durch Einwirkung von *Natriumamalgam* aus der *Glykuronsäure* Glyconsäure — ähnlich wie Mannit aus Dextrose — zu erhalten, sind nur insofern von Erfolg gewesen, als dabei ein Körper entstand, der nach den Analysenresultaten, seiner Fällbarkeit durch basisches Bleiacetat und Unlöslichkeit in absolutem Alkohol mit einiger Wahrscheinlichkeit als *Glyconsäure* angesprochen werden durfte. Ein Versuch, aus Glykuronsäure Lävulinsäure zu gewinnen, gab unter Bedingungen, unter welchen Dextrose und andere Kohlehydrate letztere Säure liefern, nicht Lävulinsäure, sondern eine dieser nahestehende, um zwei Wasserstoffatome ärmere, krystallisirte *Säure*, $C_5H_6O_3$, neben den bekannten Huminsubstanzen und *Ameisensäure*. Die Säure krystallisirt in wohl ausgebildeten, hellgelben, kurz säulenförmigen, rhombischen Formen mit Prisma, Basis und Makropinakoïd, ist in warmem Wasser und Alkohol leicht löslich, weniger leicht in kaltem Wasser und Aether, schmilzt bei 197°, reducirt Fehling'sche Lösung sofort in der Kälte, giebt mit Barytwasser eine Fällung, mit Eisenchlorid keine Färbung. Er behält sich vor, die Säure mit der ihr isomeren Tetrinsäure (Schmelzpunkt 189°)[2]) zu vergleichen. Bei einstündigem Kochen von 4 g Glykuronsäure mit 100 ccm heifs gesättigtem Barytwasser am Rückflufskühler entstand ein in Aether übergehender Körper, dessen wässerige Lösung sich mit Eisen-

---

[1]) JB. f. 1879, 986. — [2]) JB. f. 1883, 1090.

chlorid grün färbte; demnach scheint die Eigenschaft vieler Kohlehydrate, beim Behandeln mit Alkalien *Brenzcatechin* zu liefern, auch der Glykuronsäure zuzukommen. — Die Beobachtung, dafs die Euxanthinsäure schon durch Erhitzen mit Wasser unter Druck Spaltung erleidet, gab Veranlassung, eine andere gepaarte Glykuronsäure, die *Urochloralsäure* [1]), nach derselben Richtung zu prüfen. Eine wässerige Lösung der Säure, die im Soleil-Ventzke'schen Apparat eine Ablenkung um drei Theilstriche nach links bewirkte, erlitt bei mehrstündigem Erhitzen auf 120 bis 125° keine Veränderung; eine Lösung, welche 4,7 Theilstriche nach links drehte, lenkte dagegen nach einstündigem Erhitzen auf 135 bis 140° nach rechts ab und reducirte Fehling'sche Lösung sehr leicht und schnell. Es mufste demnach erhebliche Spaltung eingetreten sein. Die *Euxanthinsäure* dreht, wie die übrigen gepaarten Glykuronsäuren, nach links.

Behufs Gewinnung *krystallisirter Zuckersäure* (Zuckerlactonsäure) empfehlen O. Sohst und B. Tollens [2]), 1 Thl. *Stärke* mit 6 Thln. Salpetersäure von 1,15 spec. Gewicht im Wasserbade bei etwa 70° zum Syrup abzudampfen, die Masse mit gleichen Theilen Wasser zu verdünnen, mit kohlensaurem Kalium zu sättigen, mit Essigsäure zu versetzen und das sich abscheidende *saure zuckersaure Kalium* — etwa 18 bis 20 Proc. der angewandten Stärke — nach dem Absaugen auf Thon, durch Umkrystallisiren zu reinigen. Mit Silbernitrat und wenig Ammoniak gewinnt man das *Silbersalz* der *Zuckersäure*, aus diesem mittelst Salzsäure die einbasische *Lactonsäure*, $C_6H_8O_7$, welche sehr langsam, rascher beim Impfen mit etwas vorräthiger Säure krystallisirt und in Berührung mit Basen in *zuckersaure Salze* übergeht. Die wässerige Lösung der Zuckerlactonsäure ist optisch activ, $[\alpha]_D$ nach einigen Wochen = $22^1/_2$°. Beim Erhitzen von *zuckersaurem Kalium* mit Salzsäure auf 150° erhielten Sie *Dehydroschleim-* und *Brenzschleimsäure*, sowie *Diphenylenoxyd*. Demnach wiederholt sich die Isomerie von Zucker- und Schleimsäure in den durch Austritt von Wasser erhaltenen Producten nicht. Aus den Ver-

---

[1]) JB. f. 1884, 1495, 1514. — [2]) Chem. Centr. 1887, 1343.

suchen geht hervor, dafs zur Erzielung einer reichlichen Ausbeute an Zuckersäure, gleichzeitig Dextrose und Lävulose liefernde Substanzen, wie Rohrzucker, vermieden werden müssen.

Nach Maquenne [1]) erhält man *Tetraacetylschleimsäure*, $C_4H_4(OCOCH_3)_4(COOH)_2 . 2H_2O$, wenn *Schleimsäure* mit ihrem doppelten Gewicht *Acetanhydrid* in Gegenwart eines Stückchens geschmolzenen *Chlorzinks* bis zur vollständigen Lösung gekocht, die Mischung mit Wasser gefällt und das damit gewaschene Product aus Alkohol umkrystallisirt wird. Die Tetracetylschleimsäure bildet weifse, verwitternde, wenig in Wasser, leicht in heifsem Alkohol lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 266° (corr.); obgleich sie sauer reagirt, liefert sie keine Salze; Alkalien verseifen die Verbindung sofort unter Bildung essigsaurer und schleimsaurer Salze; das Krystallwasser entweicht bei 110° vollständig. Nach dem gleichen Verfahren bildet sich aus *Zuckersäure* ein *diacetylirtes Lacton*, $(C_2H_3O_2)-CH-CH-CO_2\ CO_2-CH-CH(C_2H_3O_2)$ [2]); es ist jedoch vortheilhafter, eine Mischung von (2 Thln.) *Acetanhydrid* und *Monokaliumsaccharat* tropfenweise mit concentrirter Schwefelsäure zu versetzen und sie nach Beendigung der Reaction in Wasser zu giefsen. Das ausgewaschene, in der Kälte getrocknete Product bildet weifse, wasserfreie, krystallinische Blättchen, die sich äufserst wenig in den gebräuchlichen Mitteln lösen und ohne Zersetzung bei 188° (corr.) schmelzen; bei dieser Temperatur tritt eine nennenswerthe Verflüchtigung ein. Die neutrale Verbindung wird beim Kochen mit Wasser sauer und zersetzt sich nach und nach in *Zucker-* und Essigsäure; schneller erfolgt diese Spaltung durch Alkalien. Maquenne hält das Acetylderivat für identisch mit dem von Baltzer [3]) beschriebenen *Diacetylzuckersäureanhydrid*; nach Seiner Ansicht ist die Existenz des Doppelacetons beweisend dafür, dafs sich sowohl in der

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 48, 719. — [2]) Die Constitution dieses Lactons wäre besser durch die Formel $(O)CO-CH(C_2H_3O_2)-CH-CH-CH(C_2H_3O_2)-CO(O)$ auszudrücken (*K*). — [3]) JB. f. 1868, 544.

Zuckersäure als auch im Mannit Hydroxylgruppen in den symmetrischen Stellungen β und β' befinden.

Derselbe hat ferner beobachtet, dafs die von Bülow[1]) beschriebene Bildung von *Hydraziden*, und zwar sowohl der *Schleim-* als auch der *Zuckersäure*, schon bei 100° stattfindet, wenn diese Körper mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in Reaction gebracht werden. Die Verbindungen fallen nach der Art der „Azone", denen sie im Aeufseren sehr gleichen, nur langsam aus. Durch zweistündiges Erhitzen von etwa 8 g *Zuckersäure*, der gleichen Menge salzsaurem *Phenylhydrazin* und 12 g Natriumacetat mit 60 ccm Wasser wurden etwa 3 g *Zuckersäurediphenylhydrazid*, $(CHOH)_4(CO-N_2H_2C_6H_5)_2$, erhalten. Das durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren gereinigte, schwach gelbliche Derivat schmilzt gegen 210° unter Schwärzung und Gasentwickelung; es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt aus einer Lösung in alkoholischem Kali ohne einen Alkaligehalt. Mit conc. Schwefelsäure und Eisenchlorid giebt das Hydrazid die nach Bülow für diese Körper charakteristische Rothfärbung; es zeigt alle Eigenschaften des von Kiliani[2]) beschriebenen *Diphenylhydrazids der Metazuckersäure*, mit welchem es vielleicht identisch ist. Er hat auch, um die Natur des s. g. *Schleimsäurediphenylhydrazids*, $C_4H_4(OH)_4(CON_2H_2C_6H_5)_2$, als eines Hydrazides zweifellos festzustellen, diese Verbindung in vorstehend beschriebener Weise nochmals bereitet und fand die von Bülow veröffentlichten analytischen Daten bestätigt. Der Körper bildet blafsgelbe Blättchen, die in neutralen Flüssigkeiten nicht, wohl aber in alkoholischem Kali ohne Salzbildung löslich sind, sich gegen 220° bräunen und nahe an 240° unter Zersetzung schmelzen. Aus dem verschiedenen Verhalten von Schleim- und Zuckersäure gegen Acetanhydrid, in Gegenwart von Chlorzink, folgert Maquenne, dafs in der Kohlenstoffkette der Schleimsäure und verwandter Körper die bei Lactonbildung in Betracht kommende γ- oder γ'-Stelle vielleicht ein mit zwei Hydroxylgruppen verbundenes Kohlenstoffatom enthalte, ähnlich wie bei der Mesoxal- oder

---

[1]) JB. f. 1886, 1080. — [2]) Dieser JB., S. 1459.

Dioxyweinsäure, nur dafs diese Gruppe beständiger wäre, da diese Körper nicht die den Ketonen eigenthümlichen Reactionen, besonders nicht die mit Phenylhydrazin, geben. Der Zerfall des Dulcits und der Schleimsäure in Oxal- und Weinsäure bei der Oxydation könnte vielleicht zu Gunsten einer acetonartigen Structur dieser Verbindungen geltend gemacht und dem Dulcit, unter Vorbehalt, die Formel $CH_2OH-C(OH)_2-CH_2-(CHOH)_2-CH_2OH$ beigelegt werden; dieselbe erklärt das Verhalten der zu dieser Gruppe gehörigen Körper besser als irgend eine andere Formel, besonders aber die Bildung von Furfuranderivaten bei der Destillation von Schleimsäure.

Ph. de Clermont und P. Chautard[1]) beobachteten bei der Destillation von *Citronensäure* und *Glycerin* die Bildung von *Pyruvin*[2]), $CH_3-CO-CO-O-CH_2-CH-(O)-CH_2$. Als Sie in einer drei Liter haltenden, mit Kühler verbundenen Retorte eine Mischung von 500 g krystallisirter Citronensäure und 750 g officinellen Glycerins (28°) gleich anfangs stark erhitzten, erhielten Sie zunächst 250 g eines fast nur aus Wasser bestehenden, etwas Acroleïn enthaltenden Destillats, sodann Krystalle. Die sich bräunende und aufblähende Masse wurde bei verkleinerter Flamme langsam bis zur gänzlichen Verkohlung destillirt. Der kohlige Rückstand betrug etwa 30 g, die leicht flüchtigen Destillationsproducte bestanden aus Aceton, *Acroleïn*, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Durch Rectificiren des zweiten, etwa 650 bis 700 g wiegenden Destillats konnten Sie einen schön goldgelben, zwischen 220 bis 275° siedenden, von da bis zum Erweichen des Glases einen schwarz gefärbten, zähen Antheil isoliren, der bei wiederholter Destillation, selbst unter vermindertem Druck, fast ganz in ein nun ebenfalls innerhalb obiger Temperaturgrenzen siedendes Product überging. Aus diesem gewannen Sie schliefslich ein constant zwischen 261 bis 263° übergehendes, theilweise aus Glycerin bestehendes Destillat und beim Abkühlen desselben auf etwa — 15° einen mit oben erwähnten Krystallen identischen Körper; aus 1000 g Citronensäure nur etwa 3 bis 5 g.

---

[1]) Compt. rend. 105, 520. — [2]) JB. f. 1872, 508; f. 1885, 1340.

Der letztere krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, farb- und geruchlosen Nadeln oder prismatischen Tafeln von mehreren Centimetern Länge, schmilzt bei 82° und siedet unter 764 mm Druck bei 241°. Mit Barytwasser verseift, liefert er *Glycerin* und *brenztraubensaures Baryum*. Dafs Pyruvin vorlag, bestätigten Sie durch eine in Schwefeldampf ausgeführte Dampfdichtebestimmung und besonders durch Ueberführung der Verbindung in das von Erhart[1]) dargestellte Kupferderivat $(C_6H_8O_4)_2 . Cu(OH)_2 . 3 H_2O$. Die Entstehung des Pyruvins führen Sie auf die Wechselwirkung von Glycerin und Glycerinsäure zurück, welche letztere im Laufe der Reaction auf Kosten des Acroleïns oder des Glycerins entstanden sein mochte. Die Zerstörung der Citronensäure scheint eine vollkommene, da sich andere Producte als die beschriebenen nicht auffinden liefsen.

W. Hentschel[2]) fand in der Anwendung wenig verdünnter Schwefelsäure ein ausgiebiges Verfahren zur Darstellung von *Aconitsäure*[3]). Er erhitzt 100 g krystallisirter *Citronensäure* vier bis sechs Stunden lang am Rückflufskühler mit 50 g Wasser und 100 g reiner Schwefelsäure, rührt den erhaltenen festen Kuchen nach dem Zerkleinern mit rauchender Salzsäure an und wäscht damit bis zur Entfernung der Schwefelsäure aus. Die hinterbleibenden, glänzenden, blendendweifsen, vierseitigen Krystallplatten schmelzen unscharf bei 186°. Die Ausbeute beträgt 35 bis 45 g. Als Nebenproducte entstehen Aceton und ein aus 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Kohlenoxyd bestehendes Gasgemenge. Reichlich ein Drittel der gebildeten Aconitsäure bleibt in der sauren Lösung.

R. Fittig[4]) theilte eine Beobachtung von Miller mit, wonach eine von Ott aus *Chloral*, *bernsteinsaurem Natrium* und *Essigsäureanhydrid* dargestellte, in kaltem Wasser schwer lösliche, prächtig krystallisirende Säure: *Trichlormethylparaconsäure*, $CCl_3-CH(O)-CH(COOH)-CH_2-CO$ (O und CO ringförmig verbunden), vom Schmelzpunkt 97°, beim Versetzen mit überschüssigem Barytwasser schon in der Kälte.

[1]) JB. f. 1885, 1340. — [2]) J. pr. Chem. [2] 35, 205. — [3]) JB. f. 1885, 1410. — [4]) Ber. 1887, 3181.

rascher in der Wärme, unter Abspaltung des Chlors, glatt in *isocitronens. Baryum*, $(C_6H_5O_7)_2Ba_3$, übergeht; das Salz scheidet sich beim Erwärmen als ein in Wasser unlöslicher Niederschlag ab. Die *Isocitronensäure* selbst, CH(OH, COOH)–CH(COOH)–CH_2(COOH), läfst sich wegen ihrer Unlöslichkeit in Aether und der Eigenschaft, beim Verdunsten der wässerigen Lösung, auch im Vacuum, in eine krystallinisch erstarrende, in Wasser in jedem Verhältnifs lösliche, am leichtesten mittelst Aceton zu reinigende *Lactonsäure*, (COOH)CH(O)–CH(COOH)–CH_2–CO, überzugehen, nicht isoliren. Letztere liefert mit *Basen* wieder den citronensauren sehr ähnliche *Salze* der *Isocitronensäure*, von welchen das *Calciumsalz* in der Kälte nicht, sofort aber bei Siedehitze, als ein in Wasser fast unlöslicher Niederschlag gefällt wird. Die oben erwähnte *Trichlormethylparaconsäure* ist ein Substitutionsproduct einer von Michel aus gewöhnlichem *Aldehyd* und *Bernsteinsäure* erhaltenen, bei 78° schmelzenden Säure: *Methylparaconsäure*, welche mit der von Gantter[1]) dargestellten Säure identisch sein sollte, derselben jedoch kaum ähnlich ist.

A. P. N. Franchimont und E. A. Klobbie[2]) beschrieben die *Methyl-* und *Aethylamide* der *Heptylsäure*[3]), welche Sie nach der Hofmann'schen Methode[4]) durch fünfstündiges Erhitzen der Säure mit den Aminen im Einschlufsrohre auf 230° darstellten; dem gelb gefärbten, in Aether gelösten Röhreninhalt wurde Kaliumcarbonat, dann nach 24 Stunden Wasser zugefügt, die ätherische Schicht abgehoben, mit Potasche getrocknet, nach 12 Stunden filtrirt und destillirt. Alle vier Amide sind bei gewöhnlicher Temperatur schwer, leichter bei 0° lösliche, farblose Flüssigkeiten von schwachem, nicht unangenehmem Geruch. Das ziemlich dickflüssige *Monomethylamid*, vom spec. Gewicht 0,895 bei 15°, siedet zwischen 265,5 und 266,5° (Thermometer ganz im Dampf, Barometerstand auf 0° reducirt = 758 mm); auf 0° abgekühlt, erstarrt das Amid und schmilzt wieder bei 9°. Das *Mono-*

---

[1]) Dissertation, Würzburg 1878; vgl. die JB. f. 1886, 1370 citirte Abhandl. von Bischoff und Rach, S. 80. — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 6, 247. — [3]) Vgl. die JB. f. 1882, 43 ff. citirte Abhandl. von Krafft, S. 1717. — [4]) JB. f. 1882, 802.

äthylamid siedet bei 267,5 bis 268,5° (Druck wie oben 767 mm); sein Schmelzpunkt liegt zwischen 5 bis 6°. Das *Dimethylamid*. welches bei — 10° noch nicht fest wird, siedet zwischen 242,5 bis 243,5° (Barometerstand 758,5 mm). Sein specifisches Gewicht ist bei 15° = 0,894. Es ist von den Alkylamiden der Heptylsäure das am leichtesten in Wasser lösliche. Das *Diäthylderivat* destillirt bei 257,5 bis 258,5° (765 mm bei 0°), erstarrt nicht bei — 15° und hat bei 15° das spec. Gewicht 0,881. Beide Monalkylamide werden, das Aethylamid etwas langsamer wie die Methylverbindung, von Salpetersäure [1]) unter Entwickelung von Stickoxydul sofort angegriffen, wobei in Folge einer secundären Reaction ein *nitrirter Kohlenwasserstoff* zu entstehen scheint; neben einem solchen lieferte das Dimethylamid *Nitrodimethylamin* [2]). Das *Diäthylamid* wird von der Salpetersäure unter Bildung von Heptylsäure zersetzt; die Entstehung von *Nitrodiäthylamin* konnte aber noch nicht sicher nachgewiesen werden.

W. Marckwald [3]) lieferte einen Beitrag zur Kenntnifs der Furfuranverbindungen. Er fand es zweckmäfsig, die v. Baeyer'sche Methode [4]) zur Darstellung der *Furfuracrylsäure* dahin abzuändern, dafs man eine Mischung von 1 Thl. *Furfurol*, 2 Thln. *Natriumacetat* und 2 Thln. (statt früher 4) Essigsäureanhydrid circa elf Stunden lang im Oelbade auf etwa 150° erhitzt, bei welchem Verfahren die Ausbeute auf über 80 Proc. der theoretischen steigt. Die Säure ist in Aether, Eisessig und Benzol leicht, in heifsem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich; der Schmelzpunkt wurde in Uebereinstimmung mit Jaffé und Cohn [5]) und abweichend von v. Baeyer's Angaben, bei 140° gefunden. Die Verbindung beginnt schon bei 100° stark zu sublimiren, ist unzersetzt flüchtig und siedet bei 226°. Die *Calcium-* und *Alkalisalze* sind leicht, das *Baryum-* und die meisten *Schwermetallsalze* der Säure schwer löslich; beim Schmelzen mit Kali entsteht glatt Essig- und *Brenzschleimsäure*. Es gelang nicht, Halogene oder die Elemente

---

[1]) Dieser JB., S. 1598. — [2]) JB. f. 1884, 501, 583, 1308, 1326; f. 1885, 1315, 1316. — [3]) Ber. 1887, 2811. — [4]) JB. f. 1877, 723. — [5]) Dieser JB.: Thierchemie (Verh. von Furfurol im Organismus).

der Halogenwasserstoffsäuren an die ungesättigten Kohlenstoffatome der Seitenkette anzulagern. Durch Reduction mit Natriumamalgam bildet sich die bei 229° völlig unzersetzt destillirende, in Bezug auf ihr Verhalten gegen Lösungsmittel und ihre Salze der obigen Säure ähnelnde *Furfurpropionsäure*[1]) vom Schmelzpunkt 51°. Das *Amid* der letzteren, $C_7H_9O_2N$, erhält man, abweichend von dem der Brenzschleimsäure, aus dem durch Einleiten von Ammoniakgas in die geschmolzene Säure bereiteten trockenen *Ammoniumsalz* bei mehrstündigem Erhitzen unter Druck auf 200°, wiederholtem Auskochen des Reactionsproductes mit Benzol und Fällen der Lösung mit Ligroïn. Die abgeschiedenen weifsen Nadeln, das *Furfurpropionsäureamid*, schmelzen bei 98°; es destillirt fast unzersetzt bei 270°, löst sich ziemlich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Ligroïn; mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd vereinigt es sich zu einer aus Alkohol krystallisirenden *Verbindung*. Es glückte Marckwald nicht, aus dem Amid nach der Hofmann'schen Methode[2]) mit Brom und Kalilauge das Amin, $C_4H_3O.CH_2-CH_2-NH_2$, darzustellen, doch hofft Er, dieses mittelst des modificirten Verfahrens von Hoogewerff und van Dorp[3]) noch zu gewinnen. Die Oeffnung des Furfurankerns der Furfuracrylsäure gelang Ihm nicht durch Digestion der Säure mit Wasser oder Salzsäure, wohl aber auf folgende Weise: Man übergiefst 1 Thl. *Furfuracrylsäure* mit 3½ Thln. 95 procentigen Alkohols und leitet, ohne abzukühlen, Salzsäuregas ein; nachdem die Absorption beendigt, erhitzt man die Flüssigkeit, unter fortgesetztem Einleiten, etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade zum Sieden und sättigt unter Abkühlung nochmals mit Chlorwasserstoff. Salzsäure und Alkohol werden nach mehrstündigem Stehen verjagt, die rückständige dunkle Flüssigkeit mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, von der wässerigen Lösung abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und wiederholt destillirt. Das erhaltene, schwach gelbliche, fast constant bei 286° siedende Oel ist der nach der Gleichung $C_7H_6O_3 + 2C_2H_6O = C_{11}H_{18}O_5$ durch Aufnahme von 2 Mol. Alkohol aus der Furfuracrylsäure entstandene

---

[1]) JB. f. 1877, 724. — [2]) JB. f. 1885, 1318. — [3]) JB. f. 1886, 852 f.

Diäthyläther einer zweibasischen Säure, $C_7H_{10}O_5$, die sich aus der Furfuracrylsäure durch Anlagerung von 2 Mol. Wasser bildet. Die Ausbeute an reinem Aether beträgt über 80 Proc. vom Gewicht der letzteren; aufserdem gewinnt man noch 15 bis 18 Proc. dieses Gewichtes an freier Säure aus der wässerigen, zum Schütteln des Rohproductes benutzten, verdünnten Sodalösung; schmierige Nebenproducte entstehen nur in ganz geringer Menge. Der Aether ist schwerer als Wasser, darin unlöslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs mischbar, riecht unangenehm gewürzhaft und besitzt einen sehr bitteren Geschmack. Aus der freien Säure bildet er sich leicht in reichlicher Menge schon bei kurzem Kochen mit Alkohol; diese selbst, beziehungsweise ihr *Kalisalz*, entsteht in fast reinem Zustande beim Verseifen des Aethers mit alkoholischem Kali; die unter heftiger Reaction zu einem Krystallbrei erstarrte Masse reinigt man durch Waschen mit Alkohol und Aether. Zur Reindarstellung der Säure zerlegt man am bequemsten das unlösliche Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff oder das Silbersalz mit Chlorwasserstoffsäure; leichter, aber weniger rein, läfst sich die Säure aus dem *Aether* durch einige Minuten dauerndes Kochen mit concentrirter, wässeriger Salzsäure auf dem Wasserbade gewinnen. Aus wässeriger Lösung erhält man beim Verdunsten grofse, dünne, durchsichtige Krystallblätter von stark saurem Geschmack und Schmelzpunkt 138°; auch bei längerem Erhitzen auf 110°, im offenen Gefäfs, schmilzt die Verbindung unter theilweiser Zersetzung; bei der Destillation resultiren theils saure, theils neutrale Producte. Die *Alkali-*, *Calcium-* und *Zinksalze* sind leicht löslich, das *Baryumsalz* krystallisirt aus heifsem Wasser in dünnen Blättchen, das *Kupfersalz* fällt langsam, rascher beim Kochen, in dunkelgrünen, mikroskopischen Krystallen; das *Silbersalz*, $C_7H_8O_5Ag_2$, gewöhnlich ein weifser, amorpher, gegen Licht und siedendes Wasser beständiger Niederschlag, fällt aus ganz verdünnten, siedend heifsen Alkalisalz- und Silberlösungen in mikroskopischen, weifsen Krystallnädelchen. Der *Aether* der *Säure* reagirt, selbst in der Hitze, weder mit Acetyl- noch Phosphortrichlorid; auch eine Aldehydgruppe ist nach seinem Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung und Reduc-

tionsmittel nicht vorhanden. Durch Vermischen von äquivalenten Mengen des *Esters* und *Phenylhydrazin*, mäfsiges Erhitzen und Reiben der erkalteten Masse mit einem Glasstabe erhält man ein in Wasser unlösliches, in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn leicht lösliches *Condensationsproduct*, vermuthlich $C_{11}H_{18}O_4N_2HC_6H_5$, welches aus wenig siedendem Alkohol in langen, dicken, weifsen, bei 66° schmelzenden Prismen krystallisirt, beim Trocknen über Schwefelsäure erst gelb, dann innerhalb weniger Stunden tief purpurroth wird und schliefslich in ein schmieriges Oel übergeht. Die Annahme, es erfolge die Bildung der neuen Säure im Sinne der Gleichung $\overline{(O)CH=CH-CH=C}-CH=CH-COOH + 2H_2O = COOH-(CH_2)_2-CO-(CH_2)_2-COOH$, findet eine Stütze in der Thatsache, dafs die Säure von Natriumamalgam zunächst nicht reducirt wird, und, ebensowenig wie ihr Aether, Brom zu addiren vermag, beide vielmehr durch dieses bald schneller, bald langsamer zerstört werden. Die *Furfurpropionsäure* [1]) zersetzt sich, in analoger Weise wie Furfuracrylsäure mit Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung behandelt, vollständig. Durch Oxydation der *neuen Säure* mit der zwei- bis dreifachen Menge verdünnter Salpetersäure oder beim Schmelzen mit Kalk entstanden über 40 Proc. des Gewichts an fast reiner *Bernsteinsäure*, neben Kohlen-, Essig- und Propionsäure. Beim Erhitzen mit einem grofsen Ueberschufs bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure ohne Zusatz von Phosphor auf 200° im Einschmelzrohr bleibt die neue Säure gröfstentheils unverändert; dabei ist kein, bei Gegenwart einer geringen Menge amorphen Phosphors aber ein so hoher Druck vorhanden, dafs die Röhren beim Aufblasen stets zerschmettert werden. Die Versuche, auf diese Weise zur normalen Pimelinsäure zu gelangen und so die Richtigkeit der aufgestellten Constitutionsformel darzuthun, werden fortgesetzt. Die neue Säure ist sicherlich mit keiner der bisher bekannten isomeren Verbindungen identisch; von der Hydrofuronsäure Baeyer's [2]) unterscheidet sich dieselbe durch ihren um 26° höheren Schmelzpunkt und die Unlöslichkeit ihres Silbersalzes.

---

[1]) JB. f. 1877, 724. — [2]) Daselbst.

H. B. Hill [1]) theilte mit, dafs H. B. Gibson und C. F. Kahnweiler auf Seine Veranlassung die Einwirkung des Broms auf *Fufuracrylsäure* studirt und dabei unter geeigneten Bedingungen ein gut krystallisirendes *Tribromderivat* der Formel $C_7H_5Br_3O_3$ erhalten haben. Dasselbe wird von Wasser sofort unter Kohlensäureentwickelung und Bildung von *Dibromfurfuräthylen* zersetzt. Eine in schönen langen Nadeln krystallisirende *Monobrom-*, sowie eine *Dibromfurfuracrylsäure* behalten sich Genannte zur näheren Untersuchung vor.

F. Dietrich und C. Paal [2]) beschrieben einige *Derivate* der *Pyrotritarsäure* [3]) (*Uvinsäure*, *Dimethylfurfurancarbonsäure*), $C_7H_8O_3$. Essigsäureanhydrid wirkt auf die Verbindung selbst bei 270° nicht ein, ebensowenig wird sie von Natrium in alkoholischer Lösung, von concentrirter Brom- oder Jodwasserstoffsäure in der Kälte angegriffen; beim Erhitzen mit letzterer tritt bedeutende Verharzung ein und es entsteht ein flüchtiges, in Alkali unlösliches, nicht näher untersuchtes *Oel*; durch Erhitzen mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem *Hydroxylamin* auf 140° im Druckrohr wird die Säure verkohlt. Dieselben erhielten in fast theoretischer Menge *Tetrabrompyrotritarsäure*, $C_7H_4Br_4O_3$, als Sie reine, trockene *Pyrotritarsäure* (je 2 bis 4 g) in dünner Schicht den sich vom Boden eines Exsiccators entwickelnden Dämpfen trockenen Broms, bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur, während 24 Stunden aussetzten, das anfangs roth gefärbte, durch Stehen über Natronkalk von Bromwasserstoff und Brom befreite, fast weifs gewordene Product aus wenig schwach erwärmtem Eisessig, nach dem Waschen mit wenig Essigsäure aus Benzol, schliefslich aus Chloroform-Ligroïn umkrystallisirten. Das Tetrabromid ist sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Alkohol, Aceton und Essigsäure, wird durch Wasser aus den drei letzteren Lösungsmitteln ölig abgeschieden, erstarrt aber bald krystallinisch. Ligroïn löst das Tetrabromid nicht; aus Benzol krystallisirt dasselbe bei langsamer Verdunstung in klaren, wohl ausgebildeten, an beiden Enden zugespitzten,

[1]) Ber. 1887, 3359. — [2]) Ber. 1887, 1077. — [3]) JB. f. 1868, 538; f. 1874, 582; f. 1878, 731; f. 1880, 822; f. 1884, 1171, 1292; f. 1885, 1353, 1633.

verwitternden, benzolhaltigen Prismen, die sowohl vor als nach dem Verwittern bei 161 bis 162°, dem Fusionspunkt der reinen Säure, schmelzen. Ebenso verhalten sich die mittelst Ligroïn aus heifser Chloroformlösung abgeschiedenen, langen, glänzenden, zu Büscheln vereinigten, an der Luft durch Verwitterung undurchsichtig werdenden Nadeln oder Spiefse, welche bei ein- bis zweitägigem Verbleiben in der Mutterlauge in grofse, rhomboëderähnliche, chloroformfreie Krystalle übergehen. Die reine Säure schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, unter Bildung einer amorphen, später krystallinisch werdenden Schmelze. *Salze* der *Tetrabrompyrotritarsäure* konnten nicht erhalten werden, da sich dieselbe mit wässerigem Ammoniak, Natronlauge, Sodalösung, Barytwasser und in ätherischer Lösung mit Anilin sowie mit Phenylhydrazin, unter Verlust von Brom und Bildung der entsprechenden Bromide, beziehungsweise bromwasserstoffsauren Salze, zersetzt. Die versuchte Esterification mit Chlorwasserstoff mifslang; durch Kochen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Jodkalium und molekularem Silber entstand neben Jodsilber eine amorphe, beständige Salze liefernde *Säure*. Die Tetrabrompyrotritarsäure wird leicht und fast quantitativ in *Pyrotritarsäure* übergeführt, wenn man sie in 3 bis 4 Thln. Alkohol löst, Wasser bis zur beginnenden Trübung zusetzt, mit einigen Tropfen Essigsäure ansäuert und unter Kühlung vierprocentiges Natriumamalgam in beträchtlichem Ueberschufs einträgt, die Lösung aber stets schwach sauer hält. Nach einigen Stunden wird neutralisirt, der Alkohol verdunstet und aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit die Pyrotritarsäure im Dampfstrome abdestillirt. Beim Eintragen des *Tetrabromids* in trockenes, überschüssiges Brom bildet sich unter Erwärmung ein nach dem Abdunsten des Bromüberschusses hinterbleibendes *Tetrabrompyrotritarsäuretetrabromid*, $C_7H_4Br_8O_3$ (Ausbeute 30 bis 40 Proc. der Theorie), das auf poröser Platte durch Uebergiefsen mit wenig Eisessig und Chloroform oder durch vorsichtiges Ausfällen seiner mäfsig warmen und concentrirten Eisessiglösung mit Wasser gereinigt, auf letzterem Wege als schweres, weifses, aus Nädelchen bestehendes Pulver erhalten wird. Aus heifsem, etwas ligroïn-

haltigem Benzol bildet die Säure kleine, meist schwach bräunlich gefärbte, fest an den Wänden haftende, nur schwer in heifsem Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, leicht in Eisessig, nicht aber in Wasser und Ligroïn lösliche harte Kryställchen, aus mit Ligroïn versetztem Chloroform bei langsamer Verdunstung an einander gewachsene, undeutlich ausgebildete, kurze, bei 179 bis 180° schmelzende Prismen, deren Schmelzpunkt durch minimale Verunreinigungen auf 168 bis 170° herabgedrückt wird. Das *Octobromid* liefert beim Schmelzen unter Brom- und Bromwasserstoffabgabe ein braunes Harz; seine *Salze* sind nicht beständig, wie die beim Auflösen in ätzenden oder kohlensauren Alkalien eintretende Zersetzung darthut; durch Reduction mit Natriumamalgam unter oben beschriebenen Verhältnissen entsteht *Pyrotritarsäure* in guter Ausbeute. Durch einstündiges Erhitzen der *Tetrabrompyrotritarsäure* mit überschüssigem Brom auf 100° in geschlossenem Rohre und Ausfällen des, nach dem Verdunsten des Bromüberschusses in wenig Eisessig gelösten, krystallinischen Reactionsproductes mittelst Wasser wurden weifse, glänzende Blättchen der in den gebräuchlichen Lösungsmitteln — mit Ausnahme von Wasser und Ligroïn — leicht löslichen, aus Chloroform-Ligroïn in glänzenden, rhomboëdrischen Gebilden, aus Schwefelkohlenstoff-Ligroïn in schönen, lanzettförmigen Krystallen anschiefsenden *Pentabrompyrotritarsäure*, $C_6H_2Br_5O-COOH$, erhalten. Ausbeute etwa 50 Proc. der theoretischen Menge. Die Säure erweicht bei 190°, schmilzt — bei vorsichtigem Erhitzen zum Theil unzersetzt — unter geringer Bromwasserstoffentwickelung scharf bei 197°; auch sie liefert nur unbeständige Salze und bei der Analyse, wie die übrigen, oben beschriebenen gebromten Säuren, stets ungenaue und zwar höhere Werthe für Kohlenstoff, welches Verhalten wahrscheinlich auf eine beim Erhitzen eintretende Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff zurückzuführen ist [1]. Dietrich und Paal haben die früher von anderer Seite [2]) studirte Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Pyrotritarsäure*

---

[1]) Vgl. a. die, JB. f. 1881, 687, cit. Abh. von Mauthner u. Suida über die Analysenresultate bromhaltiger Verbindungen. — [2]) JB. f. 1868, 539.

neuerdings unter abgeänderten Verhältnissen verfolgt. Sie erhitzten 1 Thl. Pyrotritarsäure mit 4 Thln. Phosphorpenta- und 2 Thln. Phosphoroxychlorid — ohne welches die Reaction weniger glatt verläuft — $1^1/_2$ bis 2 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 160 bis 170°, gossen das viel Salzsäure entwickelnde, gefärbte Reactionsproduct unter Umschütteln in Eiswasser, schüttelten nach einiger Zeit mit Aether aus, wuschen die ätherische Lösung mit Eiswasser, dann zweimal mit verdünnter Sodalösung und trockneten sie mit Chlorcalcium. Beim Verdunsten, zuletzt im Vacuum, resultirte ein gelbes, schweres, mit den üblichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, in allen Verhältnissen mischbares Oel von eigenthümlichem, stechendem Geruch. Dasselbe verharzte bei der Destillation — auch im luftverdünnten Raume — unter Salzsäurebildung; das nur in geringer Menge zwischen 230 bis 235° übergegangene Oel besafs nicht mehr die zur Formel $C_7H_6Cl_2O_2$ stimmende Zusammensetzung des ursprünglich aus der Pyrotritarsäure, vermuthlich durch Aufnahme zweier Chloratome und Abspaltung eines Moleküls Wasser, nach der Gleichung $C_7H_8O_3 + Cl_2 = C_7H_6Cl_2O_2 + H_2O$ entstandenen Products; dieses verwandelt sich beim Stehen an feuchter Luft unter starker Verharzung in *Pyrotritarsäure*, wird von Natronlauge in der Kälte nicht, beim Kochen unter völliger Zersetzung gelöst, von alkoholischem Kali unter Chlorkaliumbildung und bei Anwendung gröfserer Mengen unter heftig verlaufender und Zerstörung der Substanz herbeiführender Reaction in eine, in Wasser unlösliche, dicke Flüssigkeit, durch Jodwasserstoff und Phosphor in ein leichtflüssiges Oel und viel Harz verwandelt. Mit Jodkalium, bei Gegenwart von fein vertheiltem Kupfer oder Silber, oder mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung behandelt, lieferte die *Chlorverbindung* nicht die erwartete Verbindung $C_7H_6O_2$, sondern *Pyrotritarsäure-Aethyläther*, im letzteren Falle auch *Pyrotritarsäure.* Nach dem Verhalten der Chlorverbindung gegen Alkali sowie gegen Jodkalium und Silber kann dieselbe nicht als Säurechlorid, nach ihrer Unlöslichkeit in Natronlauge und dem Verhalten gegen alkoholisches Kali auch nicht als lactonartiger Körper aufgefafst werden.

Die Versuche von Dietrich und Paal beweisen, dafs die Einwirkung von Chlorphosphor auf Pyrotritarsäure unter den von Ihnen eingehaltenen Bedingungen anders verläuft als bei 100°, bei welcher Temperatur Wislicenus und Stadnicki[1]) das gegen Wasser unbeständige Pyrotritarsäurechlorid erhielten.

Dieselben[2]) haben auch das Verhalten der *Pyrotritar-* bezw. *Carbopyrotritarsäure*[3]) (Carbuvinsäure), $C_8H_8O_5$, bei der *Destillation*, eingehender studirt und dabei aufser den schon von Harrow[4]) beobachteten Zersetzungsproducten — *Pyrotritar-* und *Kohlensäure* — zwei weitere Körper, das *α-Dimethylfurfuran*, C_6H_8O, und eine *Uvinon* genannte Verbindung von der Zusammensetzung $C_7H_6O_2$ erhalten, für welche Sie, in Anbetracht ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften, die verdoppelte Formel $C_{14}H_{12}O_4$ aufstellten. Sie veranschaulichen die Entstehung dieser Substanzen durch die Gleichungen:

$$CH{=}C(CH_3){-}(O){-}C(CH_3){=}C(COOH) = CH{=}C(CH_3){-}(O){-}C(CH_3){=}CH + CO_2 \text{ und } 2\,CH{=}C(CH_3){-}(O){-}C(CH_3){=}C(COOH) =$$

$$(CH_3)C{-}(O){-}C(CH_3)C{-}C{-}CO{-}C{-}C{-}CO(CH_3)C{-}(O){-}C(CH_3) + 2H_2O.$$

Die Bildung des Uvinons liefse sich demnach mit der des Anthrachinons aus Benzoësäure, vielleicht auch mit der des Pyrocolls aus Carbopyrrolsäure vergleichen. Zur Destillation der Carbopyrotritarsäure (50 bis 100 g) bedienten Sie sich einer Retorte, zur Aufnahme der Destillate zweier, unter sich mittelst eines weiten Glasrohres verbundener, doppelt tubulirter Vorlagen, deren letzte noch einen nach aufwärts gerichteten Kühler trug. Die entstandene Pyrotritarsäure und das Uvinon sammeln sich in der ersten Vorlage, das leicht flüchtige Furfuran, etwa 5 bis 7 Proc. der Theorie — neben wenig Pyrotritarsäure — in der zweiten an. *Dimethylfurfuran* bildet sich auch, nur in noch geringerer Ausbeute, bei der Destillation reiner *Pyrotritarsäure*, besonders wenn dieselbe rasch geleitet wird und Ueberhitzung

[1]) JB. f. 1868, 539. — [2]) Ber. 1887, 1084. — [3]) JB. f. 1878, 731; f. 1884, 948 f., 1292 f.; 1885, 1353 f. — [4]) JB. f. 1878, 732.

stattfindet, sowie ferner bei der Destillation von *Acetonylaceton* [1]) (3 g) mit Chlorzink oder, weniger gut, Phosphorsäureanhydrid. Die Ausbeute betrug 25 Proc. Das mit Wasser und Natronlauge gewaschene, über Natrium rectificirte und wiederholt fractionirte, ganz reine *Dimethylfurfuran* vom Siedepunkt 94° ist farblos, sehr flüchtig, leicht beweglich, riecht charakteristisch, ist unlöslich in Wasser und Alkalien, mit den meisten anderen üblichen Lösungsmitteln mischbar und verharzt durch concentrirte Mineralsäuren, wie durch eine Mischung von Phosphorpenta- und Oxychlorid. Mit *Phenylhydrazin* verbindet es sich, selbst bei einstündigem Erhitzen unter Druck, nicht; reines Wasser bleibt bei 170° ohne Einwirkung, mit Salzsäure schwach angesäuertes Wasser regenerirt, unter Anlagerung der Elemente des Wassers, *Acetonylaceton*. Durch ein- bis zweistündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter Druck auf 150 bis 170° entstand, unter bedeutender Verharzung, sehr wenig eines mit Wasserdämpfen flüchtigen, unregelmäſsig siedenden, halogenfreien, sauerstoffhaltigen Oeles, welches 80,18 Proc. C und 11,22 Proc. H enthielt. Destillirt man *Pyrotritarsäure* oder deren *Calciumsalz* über erhitzten Kalk, so resultirt eine zwischen 50 bis 200° siedende, durch Natrium unter Harzbildung und Entwickelung von Wasserstoff Zersetzung erleidende Flüssigkeit; der zwischen 80 bis 100° übergehende Antheil derselben besitzt den charakteristischen Geruch des Dimethylfurfurans. Dietrich und Paal machen darauf aufmerksam, daſs flüchtige, jedoch kaum aus reinem Dimethylfurfuran bestehende Oele schon früher [2]) bei der Destillation von Pyrotritarsäure mit Kalk, bezw. Carbopyrotritarsäure mit Natronkalk beobachtet worden sind. Zur Gewinnung des gegen Ende der Destillation mit Pyrotritarsäure in die erste Vorlage übergegangenen *Uvinons* (s. o.) behandelt man das Destillat mit verdünnter Natronlauge, kocht das Ungelöste mit wenig concentrirter Natronlauge und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Eisessig, aus welchem die Verbindung in gelblichen, mehrere Zoll langen,

[1]) JB. f. 1884, 1288; f. 1885, 1353, 1633. — [2]) Haiss, Ueber Ditolylpropionsäure. Dissertation. München 1872 (in den JB. nicht übergegangen).

zu Bündeln vereinigten, glänzenden, dem aus Eisessig krystallisirten Anthrachinon sehr ähnlichen Nadeln anschiefst. Die Ausbeute betrug etwa 20 g aus 1 kg Carbopyrotritarsäure. Uvinon sublimirt in feinen, gelben Nadeln, ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, Aceton und Benzol, etwas leichter in heifsem Eisessig; concentrirte Schwefelsäure nimmt es unzersetzt mit prachtvoll grüner Fluorescenz auf; auch Kochen mit Ammoniak oder Natronlauge, bei Gegenwart von Zinkstaub, bewirkt keine Veränderung; mit Eisessig und Zinkstaub wird in der Hitze ein leicht veränderliches, in Natronlauge lösliches und durch Wasser aus der essigsauren Lösung fällbares, nicht näher untersuchtes *Reductionsproduct*, bei der Destillation über erhitzten Zinkstaub zum gröfsten Theile Kohle, neben geringen Mengen unzersetzter Substanz, erhalten. Vollständig verkohlend auf Uvinon wirken auch schmelzendes Kali, Phosphorpenta- und -oxychlorid in der Hitze; durch salzsaures Hydroxylamin wird dasselbe in alkoholischer Lösung beim Erhitzen auf 150° in einen in Natronlauge löslichen und daraus durch Mineralsäuren fällbaren *Körper* verwandelt. *Octobromuvinon*, $C_{14}H_4Br_8O_4$, entsteht bei einstündigem Erhitzen von *Uvinon* mit überschüssigem Brom im zugeschmolzenen Rohre auf 100°; es scheidet sich aus dem überschüssigen Brom bei langsamem Erkalten in grofsen, rothgelben Prismen mit aufgesetzter Pyramide, bei rascher Verdunstung in mikroskopisch kleinen, gelben Kryställchen ab, ist schwer löslich in allen Lösungsmitteln und verkohlt bei sehr hoher Temperatur unter Abgabe von Brom und Bromwasserstoff. Noch *bromreichere*, dem Octobromid in ihren Eigenschaften ähnelnde *Verbindungen* — vielleicht gebromte Additionsproducte — liefert die Einwirkung von Brom auf Uvinon in der Kälte. Auf Grund vorstehender Versuche und des Verhaltens der Pyrotritarsäure gegen gewisse andere Reagentien, wie Phenylhydrazin, Hydroxylamin u. s. w., giebt Paal[1]) der von Ihm[2]) für die Pyrotritarsäure aufgestellten Formel einer α-Dimethylfurfuran-β-carbonsäure den Vorzug, gegenüber derjenigen von Fittig[3]), welcher die Säure

---

[1]) Ber. 1887, 1074. — [2]) JB. f. 1884, 1292. — [3]) JB. f. 1885, 1353.

in Anbetracht der mittelst Acetessigäther, Bernsteinsäure und Essigsäureanhydrid ausgeführten Synthese als eine ungesättigte Ketonsäure der Formel $(COOH)\overline{CH-CH_2-CO-CH=C}(CH_3)$ und zugleich als ein Pentamethylenderivat anspricht. Paal glaubt, dafs, wenn eine derartige Carbonsäure auch 4 Atome Brom addiren könne, diese Addition eine Sprengung des Ringes herbeiführen müfste. Das oben beschriebene Tetrabrompyrotritarsäuretetrabromid wäre dann eine der Fettreihe angehörige, achtfach gebromte, gesättigte Ketonsäure, welche durch Reduction in saurer, wässeriger Lösung kaum wieder in eine, der Fittig'schen Formel entsprechende Pyrotritarsäure übergeführt werden könnte; das Dimethylfurfuran Paal's aber wäre hiernach als Methyltetrilon aufzufassen und sollte durch Reduction in den Kohlenwasserstoff *Methylpentamethylen* übergehen, welche Ueberführung jedoch mittelst Jodwasserstoff und amorphem Phosphor nicht gelang. Die zu den Versuchen benutzte *Pyrotritarsäure* war aus *Carbopyrotritarsäure* und letztere nach der Knorr'schen Methode [1]) aus Diacetbernsteinsäureäther bereitet worden.

P. van Romburgh [2]) ist es gelungen, die früher [3]) aus dem Hexylalkohol des Römisch-Kamillenöles erhaltene, als *β-β-Methyläthylpropionsäure* angesprochene Säure synthetisch darzustellen. Er fand, dafs *secundäres Butyljodid* auf *Natriummalonsäureäther* nicht lebhaft, beim Erwärmen aber unter Entwickelung eines brennbaren Gases von charakteristischem Geruch einwirkt, welches Er, da es sich mit feuchtem Brom zu einem, unter 765 mm Druck bei 158 bis 160° (Thermometer im Dampf) siedenden *Bromderivat*, $C_4H_8Br_2$, verbindet, für *Butylen* [4]) hält. Er entfernte aus dem Reactionsproduct den Alkohol unter vermindertem Druck und gewann durch weitere Destillation den zwischen 233 bis 234° (Druck 774 mm corr., Thermometer im Dampf) siedenden *secundären Butylmalonsäure-Aethyläther*, $(C_2H_5,CH_3)=CH-CH(COOC_2H_5)_2$, als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,988 bei 15°. Dieser wurde durch mehrstündiges Erhitzen mit

[1]) JB. f. 1884, 948. — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 6, 150. — [3]) Vgl. die JB. f. 1886, 1829 citirte Abhandlung. — [4]) JB. f. 1869, 365.

concentrirter, wässeriger Kalilauge im Wasserbade verseift, aus dem entstandenen Kaliumsalz die *secundäre Butylmalonsäure* frei gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Dieselbe krystallisirt aus Benzol in compacten, durchsichtigen Krystallen vom Schmelzpunkt 76°, die in feuchter Luft matt werden; sie löst sich leicht in Wasser, Aether, Alkohol und siedendem Benzol. Das *Calciumsalz* ist selbst in heifsem Wasser fast unlöslich, das *Silbersalz* ein weifser Niederschlag. Beim Erhitzen der Säure entwickelt sich schon bei 125° Kohlensäure, bei 200° geht ein farbloses Product über, dessen Geruch sehr an denjenigen der Capronsäure [1]) aus dem Hexylalkohol erinnert. Beide Säuren haben den gleichen Siedepunkt 196 bis 198° (Druck 762 mm corr.) und bei 15° dasselbe spec. Gewicht 0,930. Die Säure erwies sich in 200 mm langer Schicht als optisch inactiv. Ihr *Silbersalz* bildet aus heifsem Wasser kleine, gebogene Nadeln, die den Krystallen des Silbersalzes der rechtsdrehenden Capronsäure sehr ähneln, nur etwas kleiner sind. Dieselben werden durch Wasser schwer benetzt, beim Befeuchten mit einigen Tropfen Alkohol beginnt die Auflösung. Das in der Hitze amorph abgeschiedene *Calciumsalz* löst sich beim Erkalten wieder; bei freiwilligem Verdunsten der Lösung erscheinen zu Bündeln verwachsene Nadeln oder durchsichtige, an trockener Luft trübe werdende Prismen. Das lufttrockene Salz, $(C_6H_{11}O_2)_2Ca \cdot 3H_2O$, verliert im Exsiccator den gröfsten Theil seines Krystallwassers und wird bei 100° wasserfrei. Das Calciumsalz der rechtsdrehenden Capronsäure verhält sich hinsichtlich des Krystallwassergehaltes und der Krystallform ähnlich. Das *Amid* der *β β-Methyläthylpropionsäure*, nach der Hofmann'schen Methode dargestellt, bildet aus Wasser lange, durchsichtige, sehr leicht und unverändert sublimirende Nadeln vom Schmelzpunkt 124°. Es löst sich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und siedendem Benzol. Das *Amid* der *rechtsdrehenden Capronsäure* gleicht ihm in jeder Weise. Van Romburgh schliefst aus diesen Beobachtungen, dafs die synthetisch dargestellte β β-Methyläthylpropionsäure mit der *Capron-*

---

[1]) l. c.

säure aus dem *Hexylalkohol* des Römisch-Kamillenöls identisch sei; sie unterscheidet sich von dieser nur durch ihre optische Inactivität; dem Alkohol kommt mithin die Formel $(C_2H_5, CH_3)=CH-CH_2-CH_2OH$ zu.

G. Polko [1]) stellte nach dem Conrad'schen Verfahren [2]) die *Aethyläthenyl-* oder *Butenyltricarbonsäure* und aus dieser die schon bekannte *Aethylbernsteinsäure* [3]) dar. Der *Aethyläther* der ersteren, $C_{18}H_{22}O_6 = CH_3-CH_2-CH(COOC_2H_5)CH(COOC_2H_5)_2$, wurde durch unmittelbar auf einander folgendes Eingießen von 48 g *Malonsäure-Aethyläther* und 58,5 g *α-Normalbrombuttersäure-Aethyläther* in eine noch lauwarme Lösung von 6,9 g Natrium in 77 g Alkohol und ein- bis zweistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade bereitet, aus dem möglichst von Alkohol befreiten Reactionsgemisch durch Wasser abgeschieden und der Rest mit Aether ausgeschüttelt. Bei Verarbeitung größerer Mengen (200 g Malonsäureäther) ist es gut, mit Eis zu kühlen. Das Natriumäthylat und der Malonsäureäther erstarren bei der Vereinigung zu einem weißen Krystallbrei, auf welchen der Brombuttersäureäther nur träge einwirkt. Die Ausbeute beträgt 70 bis 78 Proc. der theoretischen. Der wie üblich getrocknete und destillirte Aether ist eine klare, schwach gelbliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, welche zwischen 271 und 281°, bei 60 mm Druck zwischen 184 bis 193°, fast farblos und nicht ganz unzersetzt destillirt. Sein spec. Gewicht beträgt, gegen Wasser von 17°, 1,065. Durch alkoholisches Kali ($^6/_5$ der berechneten Menge) wird er nach mehrstündigem Stehen, oder sofort beim Erwärmen auf dem Wasserbade, unter Abscheidung des in Alkohol unlöslichen *Kaliumsalzes* der *Butenyltricarbonsäure* verseift. Man versetzt mit Wasser, destillirt den Alkohol ab, neutralisirt den Rückstand genau mit Salzsäure und fällt mit der, dem angewandten Kalihydrat äquivalenten Menge Chlorbaryum, wobei auffallenderweise ein Theil der Tricarbonsäure unter, besonders in der Hitze ziemlich lebhafter Kohlensäurentwickelung zerfällt. Das abgeschiedene Baryumsalz wäscht man mit heißem Wasser so lange aus, bis es

[1]) Ann. Chem. 242, 113. — [2]) JB. f. 1882, 830. — [3]) JB. f. 1878, 725.

sich bei der Analyse als rein erweist. Die aus demselben mit Hülfe von Salzsäure und Aether gewonnene, rein weifse *Säure* erstarrt leicht krystallinisch. (Ausbeute: aus 250 g Aether 120 g.) Eine weniger reine, äthylbernsteinsäurehaltige Säure erhält man, wenn die Darstellung des Baryumsalzes umgangen und das Rohproduct der Verseifung nach dem Ansäuern direct mit Aether ausgeschüttelt wird. Die *Butenyltricarbonsäure*, $CH_3-CH_2-CH(COOH)-CH(COOH)_2$, ist in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton sehr leicht, schwieriger in Chloroform löslich; aus einer in der Kälte gesättigten Acetonlösung krystallisirt sie in wohl ausgebildeten, glänzenden, äufserst leicht zerfallenden Krystallen, aus Wasser in concentrisch radial angeordneten, wahrscheinlich rhombischen Formen. Die Maxima der Auslöschung sind parallel der Hauptausdehnungsrichtung der Krystalle. Die gut getrocknete Säure schmilzt bei 119°, bei 124° beginnt eine Gasentwicklung. Von Salzen der Butenyltricarbonsäure wurden untersucht: Das auf Zusatz von Chlorbaryum zur neutralen Lösung der Säure als gequollener, amorpher, weifser Niederschlag fallende, in Wasser und Alkohol unlösliche, *neutrale Baryumsalz*, $(C_7H_7O_6)_2Ba_3$; ein *saures Salz* wurde nicht erhalten. Das neutrale, weifse, amorphe *Silbersalz*, $(C_7H_7O_6Ag_3)_2 . 3H_2O$, verliert bei 100° nahezu 1 Mol. Wasser und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Polko schliefst aus dem Verhalten des butenyltricarbonsauren Silbers, dafs das ihm sehr ähnliche *äthenyltricarbonsaure* Silber[1]) vielleicht auch 2 Mol. ohne Zersetzung nicht entfernbaren Wassers enthalte. *Primäres butenyltricarbonsaures Calcium*, $CaH_4(C_7H_7O_6)_2$, aus dem neutralen Salze und freier Säure bereitet, ist in Alkohol unlöslich, leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in Bündeln farbloser Prismen. Das *secundäre Salz* $(CaHC_7H_7O_6)_2 . 5H_2O$, fällt aus der im Wasserbade eingeengten Lösung beim Erkalten krystallinisch; getrocknet ist es ein weifses, lockeres, leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösliches Pulver. Dasselbe mufs nach dem Waschen mit Alkohol und

---

[1]) Vgl. die JB. f. 1882, 830 citirte Abhandlung von Conrad, Bischoff und Guthzeit.

Aether lufttrocken analysirt werden, da es sich bei 100° allmälig zersetzt. Das *tertiäre Salz*, $(C_7H_7O_6)_2Ca_3$, bildet beim Eindampfen der wässerigen Lösung eine weifse, krystallinische, beim Erkalten sich gleich wieder lösende Masse. Das durch vollständiges Eindampfen oder Fällen mit Alkohol gewonnene Salz wird an der Luft bald wieder flüssig. Das sehr lösliche, durch Alkohol gefällte *butenyltricarbonsaure Zink*, $(C_7H_7O_6)_2Zn_3 . 6 H_2O$, ist ein amorphes, weifses Pulver. *Neutrales butenyltricarbonsaures Strontium*, $(C_7H_7O_6)_2Sr_3 . 6 H_2O$, fällt beim Anwärmen der mit dem Carbonat neutralisirten Säurelösung als weifser, amorpher, in Alkohol unlöslicher Niederschlag; das ebenfalls in Alkohol unlösliche, pulverige, amorphe, weifse, *saure Salz* hinterbleibt bei vollständigem Abdampfen seiner wässerigen Lösung. Ebenso verhält sich das *saure Kaliumsalz*, während das *neutrale* Salz nicht fest gewonnen werden konnte; beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung auf dem Wasserbade hinterbleibt eine ölige, in Alkohol unlösliche Masse. Die neutrale Lösung des *Ammoniumsalzes* giebt mit Nickel-, Kobalt-, Magnesium-, Mangano- oder Eisenoxydulsalzen keine Fällung; Eisenchlorid ruft dunkelrothe Färbung hervor und es entsteht nach kurzer Zeit beim Umschütteln, schneller beim Erwärmen, ein gequollener, amorpher, rothbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Bleiacetat fällt ein weifses, amorphes, in Wasser unlösliches, Mercurinitrat ein weifses, Mercuronitrat ein graues Product, Aluminiumsulfat erzeugt nur eine Trübung. Das in Wasser leicht lösliche *Kupfersalz* scheidet sich auf Alkoholzusatz als apfelgrüner Niederschlag ab, der sich, einmal getrocknet, nur sehr schwer wieder in Wasser löst. Bei der *Destillation* der *Butenyltricarbonsäure* geht dieselbe in *Aethylbernsteinsäure* [1]) über, welche man auch bei der Verseifung des Aethers und der Fällung des Baryumsalzes als Nebenproduct erhält, wenn die Mutterlauge und das Waschwasser dieses Salzes mit Salzsäure wiederholt zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Aether ausgezogen und die Säure mit Thierkohle entfärbt wird. Die durch Absaugen von öligen Verunreinigungen befreite und um-

---

[1]) JB. f. 1878, 725.

krystallisirte Säure schmilzt bei 97°, nach Huggenberg[1]) bei 98°. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Petroläther; letzterer bewirkt, der Chloroformlösung bis zur schwachen Trübung zugefügt, Abscheidung farbloser Krystalle. Die auch aus Wasser leicht krystallisirende Säure geht bei der Destillation in ihr *Anhydrid* (s. unten) über; nach Lüdecke sind die Krystalle wahrscheinlich rhombisch, mit den Formen ∞P, $\infty \breve{P} \infty$, $0 P$. Die Auslöschung ist in ∞P parallel der Kante dieser Fläche. Das von Huggenberg als gummiartig beschriebene, *neutrale äthylbernsteinsaure Baryum*, $(C_6H_8O_4Ba)_2 . 3 H_2O$, bildet in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche, zu Bündeln vereinigte Prismen, die bei 130° das Krystallwasser verlieren; das *saure Baryumsalz* krystallisirt aus Wasser in feinen, leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslichen Nadeln. Das sehr hygroskopische *neutrale Kaliumsalz*, $(C_6H_8O_4K_2)_2 . H_2O$, kann durch Fällen mit Alkohol oder vollständiges Abdampfen der Lösung gewonnen werden; es wird ebenfalls bei 130° wasserfrei. Das durch Alkohol fällbare, sehr lösliche, *saure Kaliumsalz*, $C_6H_9O_4K$, enthält kein Wasser; *saures* und *neutrales Ammonsalz*, beide, aber ersteres etwas schwerer in Wasser löslich, sind in Alkohol lösliche, amorphe Massen. *Saures äthylbernsteinsaures Calcium*, $(C_6H_9O_4)_2Ca . 3 H_2O$, verliert sein Krystallwasser bei 130°; beim Eindampfen seiner Lösung hinterbleibt es als weifses, in Wasser schwer, in Alkohol unlösliches Pulver. Das neutrale, krystallinische *Strontiumsalz*, $C_6H_8O_4Sr$, löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol. Das *Silbersalz* zersetzt sich schon bei 110°. *Aethylbernsteinsaures Kupfer* fällt aus neutraler Lösung beim Kochen als blauer, voluminöser, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Das *Zinksalz*, $(C_6H_9O_4)_2Zn$, wird durch Alkohol als weifser, schnell verharzender und dann in Wasser unlöslicher Niederschlag abgeschieden; ein durch vollständiges Abdampfen gewonnenes Salz enthält 2 Mol. Wasser. Das leicht lösliche, apfelgrüne *Nickelsalz* fällt aus der mit Alkohol versetzten Lösung beim Erwärmen und löst sich in der Kälte theil-

[1]) l. c.

weise wieder auf; diesem ähnlich verhält sich das in wasserhaltigem Zustande blaſsrothe, wasserfrei aber blaue *Kobaltsalz*. Das spec. Gewicht des zwischen 202 bis 205° siedenden, nicht ganz reinen *Methyläthers* beträgt bei 34°, bezogen auf Wasser derselben Temperatur, 1,051; derselbe wird bei — 19° nicht fest. Der *Aethyläther*, vom Siedepunkt 223 bis 226°, besitzt einen sehr angenehmen Geruch und bei 21° das spec. Gewicht 1,030. Das bei der Destillation der Aethylbernsteinsäure entstehende (s. oben), zwischen 235 bis 248°, der Hauptmenge nach bei 243° übergehende *Anhydrid*, $C_6H_8O_3$, nimmt beim Stehen nur langsam, rasch beim Kochen, wieder Wasser auf; sein spec. Gewicht ist bei 34° = 1,165; bei — 19° wird es zähflüssig. Durch Destillation der Säure wird es nicht völlig rein erhalten. Aus den Estern der Säure bildet sich durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 100° ein unter Bräunung bei 214° schmelzendes, bald wieder erstarrendes, in kaltem Wasser und Alkohol unlösliches *Amid*.

Ueber *Isobutenyltricarbonsäure* und die *unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure* hat F. Barnstein[1]) gearbeitet. Da die Einwirkung von *α-Monobrombuttersäureäther* auf *Natriumacetessigäther* unter verschiedenen Bedingungen nicht im gewünschten Sinne verlief, hat Derselbe zur Darstellung des *Isobutenyltricarbonsäure-Aethyläthers*, $(CH_3)_2C(COOC_2H_5)CH(COOC_2H_5)_2$, die Conrad'sche Methode[2]) angewendet. Er erhitzte eine alkoholische Mischung von *Natriummalonsäureäther* und etwas überschüssigem *α-Monobromisobuttersäureäther* fünf bis sechs Stunden lang am Rückfluſskühler, entfernte den Alkohol, versetzte den Rückstand mit der zum Lösen des Bromnatriums erforderlichen Wassermenge (nicht mehr!) und destillirte den abgehobenen, wie üblich behandelten Aether. Derselbe siedet fast unzersetzt zwischen 272 bis 275° und ist eine völlig farblose, klare, schwach, aber ziemlich unangenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,064, bezogen auf Wasser von 17°. Die Ausbeute kam dem Gewicht des angewandten Malonsäureäthers gleich, betrug

---

[1]) Ann. Chem. 242, 126. — [2]) JB. f. 1882, 830.

somit 60 Proc. der Theorie. Durch zweistündiges Erwärmen mit $^5/_4$ der berechneten, in dem vierfachen Gewicht Alkohol gelösten Menge Kalihydrat wird der Aether unter Abscheidung des in Alkohol unlöslichen *Kalisalzes* verseift; nach Entfernung des Alkohols fällt man die mit Salzsäure genau neutralisirte Lösung des Kaliumsalzes mit der äquivalenten Menge Chlorbaryum, wobei sich selbst in der Kälte Kohlensäure entwickelt. Das in Form eines dicken, gequollenen Niederschlages abgeschiedene *Baryumsalz* wird mit Salzsäure zerlegt und die Säure durch sehr häufiges Ausschütteln mit Aether, schliefslich durch Fällen ihrer Acetonlösung mit Chloroform fast rein gewonnen. Die *Dimethyläthenyl*- oder *Isobutenyltricarbonsäure* der Formel $C_7H_{10}O_6 = (CH_3)_2=C(COOH)-CH(COOH)_2$, ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, sehr schwer in Chloroform, Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff; sie zersetzt sich bei längerem Kochen der wässerigen Lösung unter Abgabe von Kohlensäure vollständig. Auf theilweiser Kohlensäureabspaltung beruht die Bildung fast reiner *Dimethylbernsteinsäure*, welche auch beim Abdampfen des *Baryumsalzes* der *Tricarbonsäure* mit Salzsäure bis zur Trockne entsteht und dem Rückstande mittelst Alkohol entzogen werden kann. Aus Wasser und anderen Lösungsmitteln krystallisirt die Tricarbonsäure nur sehr schwer; sie scheidet sich aus der durch langsames Verdunsten concentrirten Lösung nur am Rande in wenig ausgebildeten, spiefsförmigen Krystallen ab; der Haupttheil erstarrt zu einer festen Masse ebensolcher, unter einander verwachsener Krystalle. Die Säure schmilzt bei 120° unter Entwickelung von Kohlensäure; die Ausbeute beträgt etwa 50 Proc. der Theorie. Das *neutrale Kaliumsalz*, $C_7H_7O_6K_3 . 2H_2O$, bildet kleine, wohl ausgebildete, quadratische, an der Luft ziemlich leicht verwitternde Prismen, die sich in Wasser aufserordentlich leicht, nicht in Alkohol lösen. Die neutralen, in Alkohol unlöslichen Salze des *Natriums* und *Magnesiums* hinterbleiben aus Wasser als Syrup. Das *neutrale Ammoniumsalz* bildet strahlenförmig gruppirte, unter dem Mikroskop als säulenförmige Prismen erscheinende Nadeln, das neutrale *Calciumsalz*, $(C_7H_7O_6)_2Ca_3 . 9H_2O$, gleicht mit seinen

sternförmigen Gebilden kleiner Prismen unter dem Mikroskop den Krystallen frisch gefallenen Schnees; es fällt durch Alkohol als voluminöser, krystallinisch werdender, in Wasser ziemlich leicht löslicher Niederschlag. Das Salz verliert in gelinder Wärme nicht alles Krystallwasser, in höherer Temperatur und auch beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung aber Kohlensäure. Das *primäre*, sehr leicht lösliche *Calciumsalz* $(C_7H_9O_6)_2Ca . 2H_2O$, aus 1 Mol. Calciumcarbonat und 2 Mol. Säure bereitet, bildet grofse, spiefsförmige Krystalle, die zu einem filzigen, schwer zerreiblichen Haufwerk verflochten sind. Das *neutrale Strontiumsalz*, $(C_7H_7O_6)_2Sr_3 . 7H_2O$, welches bei 105° keinen wesentlichen Gewichtsverlust erleidet, kann durch Fällen der wässerigen Lösungen von Chlorstrontium und isobutenyltricarbonsaurem Ammonium erhalten werden; es ist in Wasser schwerer löslich als das entsprechende Calciumsalz. Zur Gewinnung des *Baryumsalzes* — in lufttrockenem Zustande $C_{14}H_{14}O_{12}Ba_3 . 4H_2O$ — ist Alkoholzusatz nicht erforderlich; das Salz fällt sofort als dicker, gequollener, nur wenig in Wasser löslicher Niederschlag. Genau liefs sich die Zusammensetzung desselben nicht ermitteln, da es nicht vollständig chlorfrei war. Ein *saures Baryumsalz* wurde nicht erhalten. *Isobutenyltricarbonsaures Silber*, $C_7H_7O_6Ag_3$, bildet einen amorphen, am Licht nach geraumer Zeit, bei 100° (unter Wasser) sofort dunkel werdenden Niederschlag. Magnesium- und Zinksulfatlösungen fällen das neutrale Ammonsalz nicht. Ferroammoniumsulfat läfst beim Erhitzen, unter Entwickelung von Kohlensäure, einen schmutzig dunkelgrünen Niederschlag entstehen, Eisenchlorid, Kobalt und Nickelnitrat rufen stürmische Kohlensäureentwickelung hervor, bewirken aber keinen Niederschlag; die mit Mercuronitrat unter Kohlensäureentwickelung entstehende weifse Fällung färbt sich nach einiger Zeit, beim Kochen sofort, grau; die dicke, weifse, durch Bleiacetat entstehende Fällung ist in Eisessig leicht löslich. Zur Gewinnung der *unsymmetrischen Dimethylbernsteinsäure* aus *Dimethyläthenyltricarbonsäure* werden die Mutterlauge und Waschwässer des Baryumsalzes der letzteren mit überschüssiger Salzsäure eingedampft, der Rückstand mit Aether erschöpft und die

daraus hinterbleibende, stark gefärbte Säure durch Destillation gereinigt; im Schmelzen entwickelt sie und die noch beigemengte Malonsäure Kohlensäure. Bei etwa 215° geht das *Anhydrid* als farblose Flüssigkeit von fast constantem Siedepunkt über; durch wiederholte Destillation gereinigt, siedet es bei 218°. Die stark und unangenehm riechende Flüssigkeit erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit, manchmal unter bedeutender Wärmeentwickelung. In kaltem Wasser ist das Anhydrid nur wenig löslich, beim Auflösen des zwischen 215 und 230° aufgefangenen Antheils in heifsem Wasser erhält man nach dem Erkalten schöne Krystalle der bei 139° schmelzenden *Dimethylbernsteinsäure*. Diese löst sich in heifsem Wasser aufserordentlich leicht, schwerer in kaltem; Alkohol, Aether und Aceton nehmen sie in grofser Menge, Benzol, Chloroform und Petroläther dagegen sehr wenig auf. Die Säure entsteht auch beim Verseifen des *Aethyläthers* der *Dimethyläthenyltricarbonsäure* mit concentrirter Salzsäure. Sie bildet neutrale und saure Salze; die meisten normalen Salze der Erdalkalien und Schwermetalle sind, nachdem sie einmal abgeschieden, nur sehr schwer in Wasser löslich. Das *Baryumsalz* ist weniger löslich als das zerfliefsliche *Magnesiumsalz*; noch unlöslicher ist das *Strontium-*, fast ganz unlöslich das *Kalksalz*. Alle sind unlöslich in Weingeist. Das *saure Kalisalz*, $C_6H_9O_4K . 5H_2O$, scheidet sich in grofsen, sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslichen, nicht verwitternden Tafeln ab, wenn man die Lösung des zerfliefslichen, nicht krystallinischen, *normalen Kalisalzes* mit so viel Säure versetzt, als zu seiner Bildung erforderlich ist und eindampft. Es schmilzt gegen 70° in seinem Krystallwasser, das bei gelinder Wärme nicht vollständig, in höherer Temperatur aber unter Zersetzung des Salzes entweicht. Das *Baryumsalz*, $C_6H_8O_4Ba . 2H_2O$, fällt aus ganz concentrirter Lösung sogleich krystallinisch; in weniger concentrirter entsteht eine Trübung und auf geringen Alkoholzusatz erstarrt die Lösung zu einem dicken Brei; das Salz bildet kleine Blättchen, das *saure Baryumsalz* schöne, seideglänzende, in Wasser leicht lösliche Prismen. *Zink-* und *Magnesiumsalz* der Dimethylbernsteinsäure sind amorph und hygroskopisch, das amorphe

Kobalt- und *Nickelsalz* leicht, letzteres auch merklich in Alkohol löslich. Das rothviolette *Kobaltsalz* wird beim Erhitzen hellblau. Das ziemlich sauer reagirende, widrig metallisch schmeckende *Cadmiumsalz*, $C_6H_8O_4Cd \cdot 6H_2O$, krystallisirt in kleinen, warzenförmigen Gruppen und zeigt die den dimethylbernsteinsauren Salzen zukommende Eigenthümlichkeit, nach erfolgter Abscheidung nur schwierig wieder gelöst zu werden, besonders gut. Es schmilzt ziemlich leicht in seinem Krystallwasser. Das *Kupfersalz*, $C_6H_8O_4Cu \cdot 2H_2O$, ist ein amorpher, grünlichblauer, in Wasser nur sehr schwer löslicher Niederschlag, das mittelst Bleiacetat erhaltene *Bleisalz*, $C_6H_8O_4Pb \cdot H_2O$, erscheint in kleinen, wohl ausgebildeten, diamantglänzenden Krystallen von aufserordentlichem Lichtbrechungsvermögen, die sehr schwer in Wasser, gar nicht in Alkohol löslich sind. Das *normale Quecksilbersalz* wird in hübschen Prismen erhalten, wenn man in die Lösung der Säure nur so lange geschlämmtes Quecksilberoxyd einträgt, als dasselbe nach einigem Umschütteln noch gelöst wird, und das Filtrat stark einengt. Schon ein geringer Ueberschufs von Oxyd veranlafst die Bildung eines weifsen, *basischen Salzes*. Ferroammoniumsulfat erzeugt mit dimethylbernsteinsaurem Ammoniak in ziemlich verdünnter Lösung Gelbfärbung, beim Erhitzen fällt ein schmutzig dunkelbrauner Niederschlag; das Filtrat ist, auch wenn mit überschüssigem dimethylbernsteinsaurem Ammon gekocht wurde, noch eisenhaltig, eisenfrei dagegen die Flüssigkeit, welche sich über dem durch Eisenchlorid entstehenden, gallertartigen Niederschlag befindet. Eine mit Mercurinitrat entstehende weifse Fällung färbt sich sofort grau; Mercuronitrat giebt keine Fällung, Alaun einen gallertartigen, nach einiger Zeit, beim Kochen schnell, krystallinisch werdenden Niederschlag. *Dimethylbernsteinsäurechlorid*, $C_6H_8O_2Cl_2$, wird durch möglichst rasches Mischen von 120 g Phosphorpentachlorid mit 40 g scharf getrockneter und gepulverter Säure unter schliefslichem Erhitzen bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwickelung bereitet; nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids entfernt man den Rest des letzteren bei 120 bis 130° durch einen trockenen Luftstrom und fractionirt

das Chlorid; es siedet zwischen 200 und 202°; Ausbeute etwa 74 Proc. der Theorie. Das Dimethylsuccinylchlorid gleicht in seinen Eigenschaften sehr dem Chlorid der Bernsteinsäure, wird aber durch kaltes Wasser anscheinend weniger lebhaft und auch beim Sieden nur unbedeutend zersetzt. Zur Reingewinnung der *Ester* eignet sich dasselbe nicht. Diese werden vortheilhafter durch Erhitzen der Säure mit den Alkoholen und etwas Schwefelsäure bereitet. Der, durch vierstündiges Kochen mit der $1^{1}/_{4}$ fachen Menge Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure dargestellte, stark und unangenehm riechende *Aethyläther* siedet unzersetzt zwischen 213 und 215°. Sein spec. Gewicht beträgt 1,0134 bei 17°, bezogen auf Wasser gleicher Temperatur. Der in einer Kältemischung nicht erstarrende *Dimethyläther*, von unangenehmem, pfefferminzartigem Geruch, siedet bei 200°; sein spec. Gewicht ist gleich 1,0568, bezogen auf Wasser von 16°. Der Versuch, die unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure durch Destillation ihres *Natriumsalzes* mit annähernd der gleichen Menge Dreifachschwefelphosphor in ein *Thiophenderivat* überzuführen, ergab ein negatives Resultat; neben einer zur Untersuchung nicht ausreichenden Menge einer öligen Substanz wurde nur Dimethylbernsteinsäure zurückgewonnen, so dafs bei der Reaction die Bildung eines flüchtigen, durch Alkali wieder in die Säure übergehenden *Sulfids* angenommen werden darf.

Nach Versuchen von D. B. Dott[1]) existirt ein *saures Morphiummekonat*, $C_{17}H_{19}NO_3 . C_7H_4O_7$, entweder überhaupt nicht, oder es läfst sich dasselbe nicht isoliren. Molekulare Mengen von Morphin und Mekonsäure liefern, in heifsem, absolutem Alkohol gelöst, beim Abkühlen eine amorphe Masse; dasselbe ist der Fall bei Anwendung eines 10 procentigen Ueberschusses von Mekonsäure. Krystalle der letzteren sind in dieser amorphen Abscheidung nicht wahrnehmbar; eine solche entsteht auch, wenn man das Alkaloïd und die Säure in dem zur Bildung des neutralen Salzes erforderlichen Verhältnifs löst. Das amorphe Mekonat ist sehr leicht löslich, bindet aber schnell Wasser unter Ab-

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 17, 690.

scheidung des mit 5 Mol. Wasser krystallisirenden, *neutralen Salzes*.

R. Fittig[1]) berichtete, nach Versuchen von A. Schmidt, über das Verhalten der aus *normalem Butyraldehyd* und *Bernsteinsäure* entstehenden, gut krystallisirenden, bei 73,5° schmelzenden *Propylparaconsäure*, $C_3H_7-CH(O)-CH(COOH)-CH_2-CO$. Aus ihr gewannen Sie die bei 224 bis 226° siedende *Heptylensäure*, $C_7H_{12}O_2$, und das mit derselben isomere, constant und unverändert bei 232 bis 233° siedende *Heptolacton*, $CH_3-CH_2-CH_2-CH(O)-CH_2-CH_2-CO$. Dieses, weder bei der Destillation für sich, noch bei achttägigem Stehen seiner wässerigen Lösung sauer werdende Lacton hält Er für identisch mit dem aus Dextrosecarbonsäure von Kiliani[2]) bereiteten Heptolacton und führt das demselben von seinem Entdecker zugeschriebene auffällige Verhalten auf eine, aus den Analysenresultaten auch ersichtliche, ungenügende Reinigung des Körpers zurück.

G. Fromme versuchte nach Mittheilungen von R. Otto[3]) Beweise für die Constitution der nach W. Roser[4]), im Widerspruch mit den Ansichten anderer Chemiker[5]) als Diäthylfumarsäure, $(C_2H_5)(COOH)C=C(C_2H_5)(COOH)$, aufzufassenden *Xeronsäure* zu erbringen, indem Er die Synthese dieser Verbindung aus *α-Dibromnormalbuttersäure* mittelst molekularen Silbers ausführte. Die als Ausgangsmaterial dienende *Dibrombuttersäure* erhält man durch Erhitzen von *Normalbuttersäure* mit 2 Mol. Brom, oder zweckmäſsiger von *α-Monobromnormalbuttersäure*[6]) mit 1 Mol. Brom unter Druck. Molekulare Mengen Gährungsbuttersäure, Siedepunkt 163°, und Brom werden gemischt und je 50 g der Mischung in 15 bis 20 cm langen Glasröhren von 15 bis 20 mm lichter Weite drei bis vier Stunden lang auf 140° erhitzt. Durch den Inhalt der vorsichtig geöffneten Röhren leitet man bei 100° anhaltend einen Strom trockener Kohlensäure, mischt die ent-

[1]) Ber. 1887, 3180. — [2]) JB. f. 1886, 1385. — [3]) Ann. Chem. 239, 272. — [4]) JB. f. 1882, 877. — [5]) JB. f. 1877, 727. — [6]) JB. f. 1861, 454, 456; dieser JB. S. 1568, 1569.

standene *Monobrombuttersäure* nochmals mit der molekularen Menge Brom und erhitzt hierauf je 50 g des Gemenges drei bis vier Stunden lang auf 150 bis 160°. Die gelbe bis gelbbraune, dicke Masse befreit man durch Kohlensäure und längeres Stehenlassen über Aetzkalk von Bromwasserstoff. Die rohe, durch kleine Mengen Buttersäure sowie ein- und mehrfach gebromte Derivate der letzteren verunreinigte Dibromsäure wird, da sie durch Destillation, selbst bei 40 bis 50 mm Druck, ohne erheblichen Verlust nicht zu reinigen ist, in Portionen von 60 g mit ihrem vier- bis fünffachen Volumen Benzol verdünnt und mit 220 g molekularem Silber unter häufigem Umschütteln 70 bis 80 Stunden lang im Oelbade, bis eben zum Sieden des Kolbeninhalts, erhitzt. Das, mit dem zum Auswaschen des Rückstandes benutzten siedenden Benzol vereinigte Filtrat wird bei 100° von Benzol befreit und der Rückstand bis fast zum Verschwinden der sauren Reaction des Destillats mit Dampf behandelt, wobei *Xeronsäureanhydrid* als farbloses oder schwach gelb gefärbtes Oel und eine zweite, in Wasser leicht lösliche Säure übergehen. Die Menge des ersteren ist im Verhältnifs zu dem nicht flüchtigen Rückstande unbekannter Zusammensetzung sehr gering und die Ausbeute am besten, wenn der Dibrombuttersäureäther mit dem Silber nach obiger Vorschrift 70 bis 80 Stunden lang erhitzt wurde. Die beiden flüchtigen Säuren trennt man mittelst der Calciumsalze; zunächst krystallisirt aus der eingeengten Lösung *xeronsaures Calcium*, $C_8H_{10}O_4Ca . H_2O$, mit den von Fittig[1]) beschriebenen Eigenschaften, sodann ein zweites Salz. Ersteres scheidet sich beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung als anfangs flockiger, bald krystallinisch werdender, beim Erkalten nur in äufserst geringem Mafse wieder in Lösung gehender Niederschlag ab. Das Xeronsäureanhydrid erhält man aus dem Calciumsalz durch Zersetzen mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure, Ausschütteln mit Benzol uud Stehenlassen über Aetzkalk und Schwefelsäure. Fromme erhitzte je 2 g *Xeronsäureanhydrid* mit etwa 6 ccm Jodwasserstoffsäure (1,88) fünf Stunden lang auf

---

[1]) JB. f. 1876, 575.

180 bis 190°, behandelte den Röhreninhalt mit Dampf und dunstete den Rückstand im Wasserbade bis zur Krystallhaut ein. Die abgeschiedenen weifsen, harten Krystalle wurden gesammelt, nach dem Waschen zwischen Fliefspapier getrocknet, die Mutterlauge mit Quecksilber geschüttelt, filtrirt und eingeengt; die erste und zweite Krystallisation bildete, nochmals aus Wasser und Weingeist umkrystallisirt, weifse, zarte Nadeln, die sich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser leicht, in kaltem weit weniger, schwer in Chloroform und Benzol lösten. Die Verbindung ist die, durch Aufnahme der Elemente des Wassers und zweier Atome Wasserstoff aus dem Xeronsäureanhydrid im Sinne der Gleichung $(C_2H_5)\overline{C-CO-(O)-CO-C}(C_2H_5) + 2HJ + H_2O = (C_2H_5, COOH)CH-CH(C_2H_5, COOH) + J_2$ entstandene *symmetrische Diäthylbernsteinsäure*, deren Aethyläther schon von Hell[1]) aus α-Monobromnormalbuttersäure-Aethyläther durch Behandeln mit molekularem Silber dargestellt worden ist. Der Schmelzpunkt zeigte ähnliche Schwankungen, wie man sie früher[2]) für die symmetrische Dimethylbernsteinsäure beobachtet hat; wird das Röhrchen mit der Substanz in das auf 175° erwärmte Bad gebracht und die Temperatur langsam gesteigert, so sintert die Säure zusammen und ist unter Gasentbindung bei 188° vollständig verflüssigt; bis zur Beendigung der letzteren auf dieser Temperatur erhalten, schmilzt die wieder fest gewordene Säure schon bei 140°. Erhitzt man dieselbe jedoch von Anfang an mit dem Bade, so beginnt das Schmelzen schon bei niedrigerer Temperatur. Neuere Beobachtungen haben dargethan, dafs völlig reine *Dimethylbernsteinsäure* keinen schwankenden Schmelzpunkt besitzt, sondern unter allen Umständen erst bei 196 bis 197° schmilzt und bei dieser Temperatur nicht vollständig in das Anhydrid übergeht; sie mufs hierzu entweder destillirt oder mit einem Ueberschufs von Acetylchlorid längere Zeit erhitzt werden. Von Salzen der *Diäthylbernsteinsäure* bildet das aus der Ammonsalzmit Silbernitratlösung gefällte *Silbersalz*, $C_6H_{12}(COOAg)_2$, einen

[1]) JB. f. 1873, 576; vgl. auch Bischoff (S. 1808 f.). — [2]) In der JB. f. 1885, 1404 citirten Abhandlung von Otto und Beckurts.

zarten weifsen, in heifsem Wasser nur wenig löslichen, im Sonnenlichte bald dunkel werdenden, pulverigen Niederschlag. Mit Kupfersulfat fällt aus der neutralen Lösung des Ammonsalzes bläulichgrünes, amorphes, *diäthylbernsteinsaures Kupfer*, $C_6H_{12}(COO)_2Cu . H_2O$, ein zartes, kaum in kaltem und auch nur schwer in heifsem Wasser lösliches, bei 105° wasserfreies Pulver. Das oben erwähnte, aus der Mutterlauge des xeronsauren Calciums erhaltene weifse, krystallinische Salz war das *Calciumsalz* der *normalen Buttersäure*; aus der relativ grofsen Menge desselben darf auf eine Rückbildung dieser Säure aus Dibrombuttersäure im Laufe der Reaction geschlossen werden, die wahrscheinlich derart vor sich geht, dafs aus einem Theil der Dibromsäure durch das bei der Entstehung des Xeronsäureanhydrids frei werdende Wasser *Oxybuttersäure* und Bromwasserstoff gebildet werden, welcher letztere Bromsilber und freien Wasserstoff liefert, durch welchen eine entsprechende Menge des Dibromproductes zu Buttersäure reducirt wird. Das bei dem Versuch entstandene Gemisch von Silber und Bromsilber enthielt, nach dem Ausziehen mit Benzol und Auswaschen mit heifsem Wasser, vermuthlich noch ein organisches Silbersalz, da es beim Uebergiefsen mit Salpetersäure eine geringe Menge eines eigenthümlich riechenden, gelben Oeles abschied.

C. A. Bischoff [1]) führte *α-Monobrombuttersäure-Aethyläther* in bekannter Weise [2]) in die *s-Diäthylbernsteinsäure* über, die Er eingehend untersuchte. Er gewann den gebromten Aether nach einem Verfahren, welches der von Zelinsky [3]) behufs Gewinnung des α-Brompropionsäureäthers benutzten und schon früher veröffentlichten Methode sehr ähnlich war. Sowohl aus der Verbindung $(C_2H_5, COOC_2H_5)CH-C(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2$, dem *Aethylbutenyltricarbonsäureäther-* oder *α-β-Diäthyläthenyltricarbonsäure-Aethyläther* als auch aus dem *Diäthylacetylentetracarbonsäureäther*, entstehen beim Verseifen in saurer Lösung zwei *s-Diäthylbernsteinsäuren*, von welchen die schwer lösliche bei 189°, die leicht lösliche bei 127

---

[1]) Ber. 1887, 2988. — [2]) Vgl. JB. f. 1886, 1371 (Dimethylbernsteinsäure). — [3]) Dieser JB. S. 1619.

bis 128° schmilzt. Nach der Thatsache, dafs erstere in letztere überführbar ist, stellt auch hier die niedriger schmelzende Säure die in der Hitze beständigere Modification dar. Die beiden Säuren sind schon früher von Hell und Mühlhäuser[1]) als *Isokorksäuren* beschrieben worden und sollen jetzt von Bischoff in Gemeinschaft mit Voith, besonders hinsichtlich der Mittel untersucht werden, durch welche die optisch inactiven Säuren in optisch-active Modificationen zerlegt werden können. Ihren Ansichten über die Structur der Dialkylbernsteinsäuren giebt Bischoff, unter Bezugnahme auf die Wislicenus'sche Abhandlung[2]) über die geometrische Isomerie organischer Verbindungen, durch Formeln Ausdruck, hinsichtlich welcher auf die Originalabhandlung verwiesen werden mufs.

Wie Bischoff[3]) ist auch Ed. Hjelt[4]) im Wege der Malonsäureäthermethode zur *s-Diäthylbernsteinsäure* gelangt. Derselbe macht darauf aufmerksam, dafs aufser Hell[5]), der den Aethyläther der Säure dargestellt hat, R. Otto[6]) wohl diese selbst in einer, durch Reduction aus der Xeronsäure erhaltenen Verbindung in Händen hatte. Der *Aethylbutenyltricarbonsäure-Aethyläther* (Siedepunkt 280 bis 282°) (s. oben) liefert beim Verseifen die bei 147° schmelzende *Aethylbutenyltricarbonsäure*; der aus dieser, durch Erhitzen im Schwefelsäurebade auf circa 150° unter Kohlensäureentwickelung erhaltene Rückstand gab beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser zwei *Diäthylbernsteinsäuren*, $C_8H_{14}O_4$, von verschiedener Löslichkeit. Den Siedepunkt des *Aethers* der schwerer löslichen, rein bei 189 bis 190° schmelzenden Säure fand Er in Uebereinstimmung mit Hell bei 233°, den Schmelzpunkt der zweiten Säure (s. oben) bei 137° und nur dann bei 130°, wenn dieselbe noch durch etwas der höher schmelzenden Säure verunreinigt war. Die Diäthylbernsteinsäuren zeigten beim Erhitzen ein ähnliches Verhalten, wie es Otto und Rössing[7]) bei der s-Dimethylbernsteinsäure beschrieben haben. Die Säure

---

1) JB. f. 1880, 826. — 2) Dieser JB. S. 4; JB. f. 1886, 35. — 3) Vgl. vorstehende Abhandlung. — 4) Ber. 1887, 3078. — 5) JB. f. 1873, 576; f. 1880, 827. — 6) Dieser JB. S. 1807. — 7) Dieser JB. S. 1764.

vom Schmelzpunkt 190° geht hierbei fast vollständig in ein bei 240° destillirendes *Anhydrid* über, aus dessen wässeriger, durch Kochen erhaltenen Lösung nur oder in überwiegender Menge die bei 127° schmelzende Säure krystallisirt. Unentschieden bleibt noch, ob sich die beiden Säuren in Bezug auf Anhydridbildung verschieden verhalten. Aus ihren Salzen abgeschieden, zeigen sie unveränderten Schmelzpunkt. 100 Thle. Wasser lösen bei Zimmertemperatur (23°) 0,61 Thle. der bei 189 bis 190° schmelzenden, und etwa 2,4 Thle. der Säure vom Schmelzpunkt 127°. — Nach Wük krystallisirt die höher schmelzende Säure in wahrscheinlich rhombischen, langgestreckten Nadeln mit rechtwinkeligem Axensystem, die niedriger schmelzende Säure in rhomboïdischtafelförmigen, wahrscheinlich monoklinen Krystallen mit schiefwinkeligem Axensystem.

S. Barataeff[1]) (S. Baratajew) setzte Seine[2]) Untersuchungen über die von E. Schatzky[3]) dargestellte *Methoxyldiallylessigsäure*, $(C_3H_5)_2C(OCH_3)-COOH$, fort. Der für den *Aethyläther* derselben angegebene Siedepunkt 214 bis 216° bezieht sich auf einen Barometerstand von 751,1 mm bei 0° (Thermometer im Dampf bis 75°, Temperatur am Destillirgefäfse 30°). Das spec. Gewicht ist bei 20° 0,96228, bezogen auf Wasser gleicher Temperatur, und = 0,96066, bezogen auf solches von 4°. Die in Gemeinschaft mit F. Flawitzky ausgeführte Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens ergab folgende Werthe:

P	t^0	$d\frac{t}{4}$	n_α	n_β	n_γ	A	B	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
198	20°	0,96066	1,44615	1,45559	1,46132	1,43436	0,50855	0,45213	89,52	85,38	4,14

Diese Ergebnisse bestätigen nach der Brühl'schen[4]) Regel das Vorhandensein zweier doppelter Kohlenstoffbindungen. In Uebereinstimmung hiermit nimmt der Ester beim Bromiren in ätherischer Lösung Brom auf, unter Bildung eines schwach röthlichen,

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 35, 1. — [2]) JB. f. 1886, 1392. — [3]) JB. f. 1885, 1432 f. — [4]) Dieser JB. S. 11.

dickflüssigen *Bromids*, $C_{11}H_{18}O_3Br_4$. Das schon früher [1]) erwähnte, anfangs durchsichtige *Baryumsalz*, $(C_9H_{13}O_3)_2Ba . 2H_2O$, wird im Exsiccator unter Verlust eines Moleküls Wasser weifs und undurchsichtig, bei 150° wasserfrei. Das unter dem Mikroskop die Gestalt verlängerter Prismen zeigende *Calciumsalz*, $(C_9H_{13}O_3)_2Ca$, ist in Wasser schwieriger löslich als das Baryumsalz. Wasserfrei ist auch das aus mikroskopischen, feinen, zu Bündeln verwachsenen, sehr leicht in Wasser löslichen Nadeln bestehende *Zinksalz*; es setzt sich beim Abdampfen der Lösung in hellgelben, beim Abkühlen zu einer festen, weifsen Masse erstarrenden Tropfen ab. Das charakteristische *Bleisalz*, $[(C_9H_{13}O_3)_2Pb]_2 . 13H_2O$, bildet nach langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung bei 10° grofse, trikline, aus heifser, gesättigter Lösung feine, farblose, lange Prismen. Diese bleiben beim Aufbewahren an der Luft durchsichtig, werden aber im Exsiccator unter Verlust eines halben Moleküls Wasser weifs und undurchsichtig. Auch dieses Salz scheidet sich beim Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade in öligen, wieder erstarrenden Tropfen ab. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter in heifsem und noch leichter in Alkohol löslich, aus dem es in langen, zu Drusen verwachsenen Nadeln krystallisirt. Die beim Erwärmen über 100° eintretende beträchtliche Zersetzung liefs nicht ermitteln, wann das Salz wasserfrei wird. Das *Kupfersalz*, $(C_9H_{13}O_3)_2Cu . H_2O$, bildet beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung ölige, hellgrüne, nach dem Abkühlen zu einer festen, bläulichgrünen Masse erstarrende Tropfen; bei der Verdunstung im Exsiccator kann es nach Beseitigung eines Häutchens in feinen, prismatischen, zu kugeligen Aggregaten gruppirten Krystallen, die bei 100° wasserfrei sind, erhalten werden. Das in Wasser lösliche, lichtempfindliche *Silbersalz*, $C_9H_{13}O_3Ag$, scheidet sich in dünnen, eng an einander liegenden Fäden ab.

P. Bulitsch [2]) versuchte die Bedingungen ausfindig zu machen, unter welchen sich aus *Diallyloxalsäure* [3]), die Saytzew und Schatzky [4]) bei der Oxydation mit den verschiedensten

[1]) JB. f. 1886, 1392. — [2]) Ber. (Ausz.) 1887, 205; Chem. Centr. 1887, 622 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1886, 1393. — [4]) JB. f. 1885, 1434.

Mitteln nur Ameisen-, Kohlen- und Oxalsäure geliefert hatte, Citronensäure gewinnen liefse. Er verfuhr in folgender Weise: 10 g Diallyloxalsäure wurden mit je 65 g Salpetersäure (1,555) und Wasser, nachdem bei Zimmertemperatur keine Einwirkung erfolgte, auf dem Wasserbade erwärmt, dann die unter reichlicher Gasentwickelung eingetretene Reaction so lange abwechselnd durch Abkühlen gemäfsigt und durch Erwärmen wieder hervorgerufen, bis schliefslich in der Wärme keine Gasentwickelung mehr stattfand. Er entfernte unter jeweiligem Wasserzusatz die Salpetersäure möglichst durch Abdampfen, neutralisirte mit Baryumcarbonat, filtrirte vom Baryumoxalat ab und kochte das Filtrat bis zum Verschwinden des Ammoniaks mit starker Aetzbarytlösung. Den reichlichen, gelben, ausgewaschenen Niederschlag suspendirte Er in Wasser, löste ihn in Essigsäure, fällte heifs mit Bleiacetat und zerlegte das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff. Der erhaltene, mittelst Aether-Alkohol von anorganischen Beimengungen befreite Syrup stellte nach dem Verdunsten eine dicke, auch leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff[1]) lösliche, selbst bei — 20° dickflüssig bleibende Masse dar. Dieselbe war in Alkohol und Wasser leicht löslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, reducirte beim Erwärmen Fehling'sche Lösung, nicht aber Silbersalze. Bulitsch hält die schwach sauer reagirende Verbindung $C_8H_{14}O_6$ für das durch Addition von 2 Atomen Sauerstoff und 1 Mol. Wasser aus der Diallyloxalsäure entstandene *Tetraoxyoctolacton*, $CH_2(OH)-CH(O)-CH_2-C(CO)(OH)-CH_2-CH(OH)-CH_2OH$. Die aus dem Lacton dargestellten, in Alkohol und Aether unlöslichen *Salze* sind schwer rein zu erhalten; nur das durch Behandeln des Lactons mit den entsprechenden Carbonaten bei Zimmertemperatur bereitete *Calcium-* und *Baryumsalz* konnte durch Eindampfen der wässerigen Lösung, zuletzt im Exsiccator, als gummiartige, der Formel $(C_8H_{15}O_7)_2Ba$ resp. $(C_8H_{15}O_7)_2Ca$ entsprechende Masse gewonnen werden; bei 100° getrocknet zeigte es die Zusammensetzung

1) Nach dem citirten Referat des Chem. Centralblatts ist die Verbindung in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich.

$(C_8H_{13}O_6)_2Ba$ resp. $(C_8H_{13}O_6)_2Ca$; die Salze verlieren beim Trocknen also 1 Mol. Wasser und werden dann in Wasser viel schwerer löslich. Beim Kochen des Lactons mit genannten Carbonaten in wässeriger Lösung liefern die eingedampften Filtrate *basische Salze*, welche im Exsiccator getrocknet nach der Formel $C_8H_{16}O_8M''$, bei 100° getrocknet aber nach $C_8H_{12}O_6M''$ zusammengesetzt sind, was einem Verlust von 2 Mol. Wasser entspricht. Noch mehr *basische Salze* entstehen beim Kochen des Lactons mit so viel überschüssigem Baryum- oder Calciumhydroxyd, dafs die Lösung alkalisch bleibt; man entfernt den Basenüberschufs durch Kohlensäure, dampft das Filtrat ein, sammelt nur die mittleren der sich abscheidenden Antheile, löst sie nochmals in Wasser und dampft wiederholt ein. Das Lösen mufs vor dem Trocknen bei 100° geschehen. Die im Exsiccator getrockneten Salze entsprechen der Formel $(C_8H_{15}O_8)_2Ba_3$, die bei 100° getrockneten der Formel $(C_8H_{13}O_7)_2Ba_3$. Durch Lösen in Essigsäure, Fällen der Lösung mit Bleiacetat und Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man wieder das ursprüngliche Lacton. Das aus dem Calcium- oder Baryumsalz bereitete *Bleisalz* ist eine amorphe, wollige, in Wasser unlösliche braune Masse; durch Kochen des Lactons mit Bleicarbonat entsteht dagegen ein in Wasser lösliches, glasig hinterbleibendes *Salz*. Auch das unbeständige *Silbersalz* ist amorph. Mit wässerigem Ammoniak zur Trockne verdampft, liefert das Lacton ein dickes, theilweise krystallisirendes Product. Wasser verändert das Lacton in der Kälte nicht; beim Kochen nimmt die saure Reaction anscheinend zu und es bildet sich durch Wasseraufnahme eine *Pentaoxydipropylessigsäure*, $CH_2OH-CHOH-CH_2-C(OH, COOH)-CH_2-CHOH-CH_2OH$. Das Lacton nimmt, nach der Hübl'schen Methode [1]) mit alkoholischer Jodsublimatlösung behandelt, kein Jod auf und verbindet sich auch nicht mit Jodwasserstoff. Durch Oxydation des *Calciumsalzes* mit einprocentiger, alkalischer Permanganatlösung entsteht nur Kohlen- und (hauptsächlich) Oxalsäure. Bulitsch glaubt, es würden bei der

---

[1]) JB. f. 1884, 1823.

Oxydation der Diallyloxalsäure mit Salpetersäure erst 2 Atome Sauerstoff unter Bildung einer *Diglycidsäure* addirt, diese werde, unter Aufnahme der Elemente des Wassers, in eine *Pentaoxydipropylessigsäure* (s. oben) übergeführt, welche ihrerseits auf Kosten eines Hydroxyls und Carboxyls Wasser verliere und dadurch das Tetraoxyoctolacton bilde. Das bei der Behandlung der Oxydationsproducte der Diallyloxalsäure mit Baryt auftretende Ammoniak scheint seine Entstehung einem secundären, der Einwirkung von Aëtzkali auf Nitroglycerin [1]) ähnlichen Procefs zu verdanken. Auch die Einwirkung von *Schwefelsäure* auf *Diallyloxalsäure* hat Bulitsch [2]) untersucht. Derselbe fand die Vermuthung, dafs hierbei eine Anlagerung der Elemente des Wassers stattfinde, bestätigt. Man gelangt zu einem gesättigten *Lacton*, $C_8H_{14}O_4 = CH_3CH(\overline{O)-CH_2-C(OH)(C}O)-CH_2-CHOH-CH_3$, wenn man zu mit Schnee gekühlter Diallyloxalsäure Schwefelsäure von 66° Bé. tropft, das Gemisch mehrere Tage in der Kälte stehen läfst, mit Wasser versetzt, harzige Producte beseitigt, dann weiter verdünnt, fast zum Sieden erhitzt und die erkaltete Flüssigkeit höchstens zweimal mit Aether schüttelt; die wässerige Flüssigkeit wird mit Baryt neutralisirt, vom Baryumsulfat und überschüssigen, in Carbonat verwandelten Baryt abfiltrirt, stark eingeengt, angesäuert, wieder mit Aether ausgezogen, nach Abheben der Aetherschicht mit Bleicarbonat neutralisirt, mit Schwefelwasserstoff entbleit, das Filtrat verdunstet und mit Aether-Alkohol von anorganischen Beimengungen befreit. Das Lacton ist ein gelber, selbst bei — 20° nicht erstarrender Syrup. Eine durch Wasser hervorgerufene, beim Erwärmen auf 80° verschwindende Trübung erscheint wieder beim Abkühlen. Die stark bittere, schwach sauer reagirende Substanz reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Die Ausbeute beträgt etwa $^1/_3$ der angewandten Diallyloxalsäure. Die wässerige Lösung des Lactons liefert mit überschüssigem Barythydrat das *Baryumsalz*, $(C_8H_{15}O_5)_2Ba$, im Exsiccator getrocknet eine gummiartige, gelbe, bei

---

[1]) Vgl. die JB. f. 1877, 1160 citirte Abhandlung von Sauer und Ador. — [2]) Ber. (Ausz.) 1887, 207; Chem. Centr. 1887, 693 (Ausz.).

120° kein Wasser mehr verlierende Masse. Ebenso verhält sich in dieser Hinsicht das annähernd der Formel $(C_8H_{13}O_4)_2Ba$ entsprechende, glasige *Baryumsalz* aus einem gleichzeitig entstehenden *ungesättigten Lacton* $C_8H_{12}O_3$, zu dessen Gewinnung die durch Zersetzen des Reactionsproductes zwischen Schwefel- und Diallyloxalsäure mit Wasser erhaltene Flüssigkeit mit Bleioxyd neutralisirt, entbleit und zur Entfernung unveränderter Diallyloxalsäure nach dem Filtriren mit Zinkcarbonat behandelt wird. Die vom schwer löslichen diallyloxalsauren Zink getrennte, mit Schwefelwasserstoff behandelte, eingeengte Lösung giebt an Aether das, dem gesättigten in seinen Eigenschaften gleichende, um die Elemente des Wassers ärmere, ungesättigte Lacton ab. Aus diesem wurde ein dem Baryumsalz ganz ähnliches *Calciumsalz* dargestellt. Ein *Lacton* von der Zusammensetzung $C_8H_{12}O_3$ erhält man auch bei entsprechender Behandlung des oben erwähnten gesättigten Lactons mit Schwefelsäure. Die Einwirkung Hübl-scher Flüssigkeit[1]) auf die Lactone bestätigte die Anschauung von Bulitsch über die Natur der beschriebenen Verbindungen.

W. H. Perkin jun.[2]) beschrieb, nach Vorausschickung eines geschichtlichen Ueberblicks über die auf *Dehydracetsäure* bezüglichen Arbeiten die Darstellung, sowie einige *Derivate* dieser Säure. Der gröfste Theil der von Ihm mitgetheilten Beobachtungen wurde schon früher[3]) veröffentlicht. Am besten gewinnt man die Dehydracetsäure nach der Oppenheim-Precht'schen Methode[4]) in folgender Weise. Man destillirt langsam 200 g Acetessigäther durch ein 1,25 m langes, etwa 0,45 m vom Ende zu einem Winkel von 120° abgebogenes, mit kleinen Bimssteinstückchen beschicktes, dunkelroth glühendes Verbrennungsrohr. Das unter guter Kühlung aufgefangene, dunkelbraune, ölige Destillationsproduct soll in der Kälte fast ganz zu einem Krystallbrei erstarren; es wird rasch aus einer Retorte so lange destillirt, bis die Temperatur auf 195° gestiegen ist, der Rückstand

---

[1]) JB. f. 1884, 1823. — [2]) Chem. Soc. J. 51, 484. — [3]) JB. f. 1885, 1436 f.; f. 1884, 1183 f. — [4]) JB. f. 1876, 572.

in eine Schale gegossen, die zu einem dunkelbraunen Kuchen erstarrte Masse zerkleinert, sowie mit einem Ueberschufs mäfsig starker Natronlauge und etwas Thierkohle erwärmt. Die Säure wird aus dem Filtrat gefällt, gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. Aus dem unterhalb 195° siedenden Antheil (s. o.) kann man durch Fractioniren Acetessigäther zurückgewinnen und diesen von Neuem zur Darstellung von Dehydracetsäure benutzen. Aus 200 g Ester können 58 bis 66 g reinen Productes gewonnen werden. Die Darstellung von *Monobromdehydracetsäure* $C_8H_7BrO_4$, [=C(COOH)-CO-CBr=]≡[=C(CH$_3$)-O-(CH$_3$)C=], wurde schon früher [1]) beschrieben; Perkin ergänzte Seine Angaben dahin, dafs Er auf 5 g Säure etwa 50 g Chloroform anwendet und, nach Zugabe von zwei bis drei Jodkrystallen und eines geringen Bromüberschusses, im Wasserbade etwa ein bis zwei Minuten lang auf circa 50° erwärmt. Die einmal eingeleitete Reaction vollendet sich in zwölf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur von selbst. *Monobromdehydracetsäure* schmilzt bei 137°, sie löst sich leicht in heifsem Alkohol, Chloroform, Benzol und leichtem Petroleumäther; letzterer und Alkohol nehmen sie in der Kälte nur schwer auf. Aus heifsem Methylalkohol erhält man bei langsamem Abkühlen prächtige Tafeln und Prismen, bei rascher Kühlung bilden sich eigenthümlich gestreifte, vierseitige Tafeln. Die Originalabhandlung enthält Abbildungen der Krystalle. Auch die *Oxydehydracetsäure* und ihre Gewinnung wurde schon früher beschrieben [1]); sie erleidet bei langsamem Erhitzen schon bei 210° Verkohlung, ist ziemlich löslich in heifsem Aethyl- und Methylalkohol, jedoch fast unlöslich in kaltem Wasser, Chloroform, leichtem Petroläther, Benzol und Aceton. Aus heifsem Alkohol oder Wasser scheidet sie sich als schweres, sandiges Pulver ab, welches unter dem Mikroskop als aus kleinen, aber schlecht ausgebildeten, vierseitigen Krystallen bestehend erscheint. Bei vorsichtigem Erhitzen kleiner Mengen sublimirt die Säure unter geringer Zersetzung. Die jetzt von Perkin zur Gewinnung des *Acetylderivates* der *Oxydehydracetsäure*, $C_8H_7O_4(OC_2H_3O)$,

---

[1]) JB. f. 1884, 1184.

gegebene Vorschrift weicht von der früheren [1]) nur insofern ab, als nach ihr das überschüssige Anhydrid vor dem Versetzen mit Wasser abdestillirt wird. Die Verbindung löst sich in Chloroform nicht sehr leicht; aus heifser, methylalkoholischer Lösung fällt sie als harte, sandige Masse, die aus prächtigen, mikroskopischen, in der Originalabhandlung abgebildeten Krystallen besteht. Mit Eisenchlorid giebt das Acetylderivat keine Färbung. Das früher beschriebene *Oxim* [2]) der *Dehydracetsäure* krystallisirt Perkin jetzt auch aus verdünnter Essigsäure oder leichtem Petroleum um; in Alkohol und Essigsäure ist es leicht, in letzterem in der Kälte nur wenig löslich. *Phenylhydrazindehydracetsäure* [3]), $[=C(COOH)-C(N_2HC_6H_5)-CH=]\equiv[=C(CH_3)-O-C(CH_3)=]$, läfst sich am besten durch Versetzen einer warmen, alkoholischen Lösung der Säure mit überschüssigem Phenylhydrazin bereiten; die Verbindung löst sich ziemlich leicht in heifsem Benzol, Alkohol und Chloroform, wenig in leichtem Petroleum. Aus heifsem Benzol oder Alkohol bildet sie mikroskopische, prächtig glänzende, gelbe, sechs- oder vierseitige Tafeln, von welchen letztere an zwei Ecken abgestumpft sind. Perkin theilt die Ansicht Haitinger's [4]), der dem Oxim und Phenylhydrazinderivat andere, als die obigen Constitutionsformeln beilegt, nicht. Er macht darauf aufmerksam, dafs zur Darstellung des *Methyläthers* [5]) der *Dehydracetsäure* nach der Methode von Oppenheim und Precht [6]) absolut trockene Materialien anzuwenden sind, da sonst keine Spur Ester entsteht; beim Behandeln mit Kali wird derselbe, selbst in der Kälte, sofort verseift. Aus dem Methyläther bereitete Er den früher [7]) beschriebenen Körper $C_{15}H_{15}NO_3$, den Er als *Phenyllutidoncarbonsäure-Methyläther*, $[=C(COOCH_3)-CO-CH=]\equiv[=C(CH_3)-N(C_6H_5)-(CH_3)C=]$ anspricht, durch Auflösen des Aethers in wenig Methylalkohol, Zusatz etwa des doppelten Gewichts Anilin (bezogen auf Ester) und Erwärmen der Mischung auf 50° während 15 Secunden (?). Das mit dem

[1]) JB. f. 1884, 1184. — [2]) Daselbst, S. 1183. — [3]) Daselbst. — [4]) JB. f. 1885, 1437. — [5]) Daselbst, S. 1436. — [6]) JB. f. 1876, 572. — [7]) JB. f. 1885, 1436.

gleichen Volumen Wasser verdünnte Reactionsgemisch verarbeitete Er wie früher. Beim Verseifen der Verbindung mit alkoholischem Kali entstand eine farblose, noch nicht näher untersuchte *Säure.* Der ebenfalls schon früher erwähnte, aus obigem Phenyllutidoncarbonsäureäther durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung hervorgehende Körper $C_{13}H_{13}NO_3$ ist identisch mit dem *Phenyllutidon* von Conrad und Guthzeit[1]), wie sich aus einem Vergleich der *Platindoppelsalze* ergab. Die Krystalle der letzteren sind in der Originalabhandlung abgebildet.

M. Conrad und M. Guthzeit[2]) haben Ihre Untersuchungen[3]) über den bei Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf *Kupferacetessigäther*[4]) entstehenden Ester der *Dehydrocarbonyldiacetessig-* oder *Carbonyldehydracetsäure* wieder aufgenommen. Sie bezeichnen denselben jetzt, wegen seiner Beziehungen zu dem von Haitinger und Lieben[5]) *Pyron* genannten Körper als *2.6-Dimethyl-3.5-Pyrondicarbonsäure-Aethyläther*, $O=[-C(CH_3)=C(COOC_2H_5)-]_2=CO$. Ueber die Löslichkeitsverhältnisse und den Schmelzpunkt sind schon früher[6]) Angaben gemacht worden. Die neutrale, wässerige, bei 20° auf 100 Thle. Wasser 0,8 Thle. Ester enthaltende Lösung wird beim Kochen sauer, eine alkoholische Lösung auf Zusatz von Kalilauge gelbroth; die Färbung verschwindet bei kurzem Erhitzen gröſstentheils wieder und es färbt sich dann die neutralisirte Flüssigkeit, wahrscheinlich in Folge der Anwesenheit von zurückgebildetem Acetessigäther, mit Eisenchlorid kirschroth. Die Verseifung des Esters mit Barytwasser, welche analog derjenigen der Dehydracetsäure verläuft, erfolgt nach den Gleichungen: $C_{13}H_{16}O_6 + 2H_2O = 2CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 + CO_2$ und $C_{13}H_{16}O_6 + 3H_2O = CH_3-COOH + CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 + C_2H_5OOC-CH_2-COOH$; diese ersten Zersetzungsproducte werden natürlich in bekannter Weise unter Bildung von Aceton u. s. w. weiter verändert. *Oxalsäure,* die neben letzterem Körper bei der Spaltung der Chelidonsäuren[7]) und wohl

---

[1]) Dieser JB. S. 1822. — [2]) Ber. 1887, 151. — [3]) JB. f. 1886, 1331. — [4]) Daselbst. — [5]) JB. f. 1885, 1421. — [6]) l. c. — [7]) JB. f. 1885, 1422.

aller Orthopyroncarbonsäuren auftritt, liefs sich nicht nachweisen.

Dieselben[1]) bestätigten ferner Ihre früheren[2]) Angaben über den aus dem *Dimethylpyrondicarbonsäureäther* mit Ammoniak erhaltenen *Lutidondicarbonsäure-Aethyläther*, $C_{13}H_{17}NO_5$ = NH =[–C(CH_3)=C($COOC_2H_5$)–]$_2$=CO, von welchem 100 Thle. Alkohol bei 20° 1 Thl. lösen. Bei mehrstündigem Erhitzen mit überschüssigem Acetanhydrid auf 140 bis 150° liefert der Ester eine krystallinische, bei 65° schmelzende, leicht in Aether und kochendem Weingeist lösliche *Acetylverbindung*, (CH_3CO)N=[–C(CH_3) =C($COOC_2H_5$)–]$_2$=CO. Er wird durch einen Ueberschufs concentrirter, alkoholischer Kalilauge glatt und ohne Ammoniakentwickelung in das *Kaliumsalz* der *Lutidondicarbonsäure*, eine weifse, voluminöse, gallertartige, in Wasser lösliche Masse, übergeführt, aus welcher Salz-, nicht aber Essigsäure die *Lutidondicarbonsäure*, $C_9H_9NO_5$ = NH=[–C(CH_3)=C(COOH)–]$_2$=CO, abscheidet. Diese schmilzt unter Kohlensäureentwickelung bei 267°, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in heifsem Wasser, aus dem sie in Prismen krystallisirt. Von concentrirter Salz- und Schwefelsäure wird sie leicht aufgenommen. Aus der wässerigen Lösung des neutralen Ammonsalzes fällen Baryum- und Calciumchlorid, sowie Silbernitrat die entsprechenden, in kochendem Wasser leicht löslichen Salze, von welchen das *Baryumsalz* schleimig, das *Calciumsalz* feinpulverig, die *Silberverbindung* aber, wie das durch Bleiacetat ausfallende, voluminöse Salz, flockig ist. Eisenchlorid und Eisenvitriol rufen nur eine hellgelbe, nicht aber röthlichgelbe Färbung hervor, wie dies nach Skraup[3]) bei allen α-Pyridincarbonsäuren der Fall ist. Die Sulfate des Zinks, Magnesiums, Kobalts und Nickels geben keine, Kupfersulfat beim Erhitzen eine hellblaue Fällung; das im Exsiccator getrocknete *Calciumsalz* entspricht der Formel $C_9H_7NO_5Ca \cdot 2H_2O$, das bei 100° getrocknete *Kupfersalz* hat die Zusammensetzung $(C_9H_7NO_5Cu)_2 \cdot 3H_2O$. Durch Erhitzen der Lutidondicarbonsäure

[1]) Ber. 1887, 154. — [2]) JB. f. 1886, 1331. — [3]) Daselbst, S. 1382.

auf 270 bis 290° im Schwefelsäurebade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung, und mehrmaliges Umkrystallisiren des braunen, in der Kälte erstarrten Rückstandes aus Wasser, unter Zuhülfenahme von Thierkohle, besser noch durch Destillation desselben aus einer kleinen Retorte, erhielten Conrad und Guthzeit das sehr leicht in Wasser und Alkohol, fast nicht in Aether, Benzol und Chloroform lösliche, bei 120° getrocknet der Formel C_7H_9NO = NH=[–C(CH$_3$)=CH–]$_2$=CO entsprechende 2.6-*Dimethylpyridon* oder *Lutidon*. Aus der concentrirten, wässerigen, schwach alkalischen Lösung scheidet sich die Verbindung in wasserhaltigen, glänzenden Nadeln oder auch in grofsen, gut ausgebildeten, farblosen und durchsichtigen Krystallen ab, die an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, bei 120° aber rasch und vollständig die 3 Mol. Krystallwasser verlieren. Nach W. Muthmann sind dieselben monosymmetrisch; $a : b : c = 1{,}1396 : 1 : 2{,}6179$; $\beta = 85^\circ 11'$. Beobachtete Flächen: $(\bar{1}11) + P$, $(111) - P$. $(0{,}011)\, 0P$. Es sind sehr spitze, anscheinend rhombische Pyramiden mit kleiner Basisfläche; $(001):(111) = 71^\circ 21'$; $(001):(\bar{1}11) = 76^\circ 54'$; $(111):(1\bar{1}1) = 90^\circ 30'$; $(111:\bar{1}11) = 78^\circ 52'$; $(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) = 93^\circ 45'$. Sie zeigen vollkommene Spaltbarkeit nach 001; ferner gegen die Kante (001):(111) und (001) :$(\bar{1}11)$ gleiche Neigung der Schwingungsrichtung, ca. 48 bis 50°. Der scheinbare Axenwinkel in Luft und Natriumlicht ist 110° 41'; die optische Axenebene ist die Symmetrieebene. Die Verbindung schmilzt wasserfrei bei 225° und siedet fast unzersetzt zwischen 349 bis 351°. Eisenchlorid giebt mit Lutidon eine braunrothe Färbung, in der Hitze eine ebensolche Fällung. *Lutidonchloroplatinat*, $(C_7H_9NO.HCl)_2PtCl_4$, bei 100° getrocknet, scheidet sich durch Platinchlorid aus einer concentrirten, salzsauren Lösung von Lutidon nach einiger Zeit in Form orangegelber, mikroskopischer, vollständig durchsichtiger Blättchen, *Lutidondichromat*, $(C_7H_9NO)_2 H_2Cr_2O_7$, in gut ausgebildeten, gelbrothen Prismen ab, welche letztere sich leicht in kaltem, sehr leicht in heifsem Wasser, wenig in Alkohol lösen und unter Zersetzung bei 125° schmelzen. Das *Pikrat*, $C_7H_9NO.C_6H_2(NO_2)_3OH$, aus Alkohol gelbe, feine Nädelchen, schmilzt constant zwischen 219 bis 220°. Durch Ein-

wirkung von Bromwasser auf die kalte, verdünnte, wässerige Lösung des Lutidons erhielten Conrad und Guthzeit ein in Wasser schwer, in Aether nicht lösliches, weifses *Dibromsubstitutionsproduct*, $C_7H_7NOBr_2$, welches sich in höherer Temperatur, ohne zu schmelzen, zersetzt.

Um die vermuthete Identität Ihres *Lutidons* mit der von Haitinger[1]) aus *Dehydracetsäure* erhaltenen, gleich zusammengesetzten Verbindung festzustellen, haben Sie diese aus genannter Säure durch etwa achtstündiges Erhitzen mit einem grofsen Ueberschufs concentrirten Ammoniaks im Wasserbade unter Druck, Eindampfen und Destilliren der scharf getrockneten Masse bereitet. Eine Vergleichung der chemischen und physikalischen Eigenschaften ergab zweifellos die Identität beider Lutidone. Der von Gerichten und Runkel[2]) unter dem Namen *Trimethylpyridondicarbonsäureäther* beschriebene *Methyllutidondicarbonsäure-Aethyläther*, $(CH_3)N=[-C(CH_3)=C(COOC_2H_5)-]_2=CO = C_{14}H_{19}NO_5$, liefert, mit starker, alkoholischer Natronlauge verseift, ein krystallinisches, in Wasser leicht lösliches *Natriumsalz*, aus welchem Salzsäure die *Methyllutidondicarbonsäure*, $C_{10}H_{11}O_5N$, fällt. Diese schmilzt bei 255° und geht unter Abgabe von Kohlensäure in *Methyllutidon*, $C_8H_{11}ON$, über, welches in Alkohol und Wasser leicht, in Aether schwer löslich ist, in langen, seideglänzenden, bei 110 bis 111° schmelzenden Nadeln krystallisirt und mit Bromwasser ein gelbes, beim Schütteln rasch in ein weifses Substitutionsproduct übergehendes *Additionsproduct* liefert. Den früher[2]) beschriebenen, in Aether nur wenig löslichen *Phenyllutidondicarbonsäure-Aethyläther* (Phenyldimethylpyridondicarbonsäure-Aethyläther) haben Dieselben mit concentrirter, alkoholischer Kalilauge verseift und das krystallinische *Kaliumsalz* der *Phenyllutidondicarbonsäure* (1-Phenyl-2.6-Dimethyl-3.5-Pyridondicarbonsäure) $C_{15}H_{13}O_5N = C_6H_5N=[-C(CH_3)=C(COOH)-]_2=CO$, in concentrirter, wässeriger Lösung mit Salzsäure in geringem Ueberschufs zerlegt. Die Säure ist in kochendem Weingeist, aus dem sie beim Erkalten in Nadeln oder Pris-

---

[1]) JB. f. 1885, 1437. — [2]) JB. f. 1886, 1332.

men krystallisirt, leicht, in Aether, Benzol und Wasser nur wenig löslich. Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Chlorcalcium, Magnesium- und Zinksulfat nicht gefällt, durch Bleiacetat entsteht ein in der Wärme und im Ueberschufs des Fällungsmittels löslicher Niederschlag; Silbernitrat und Quecksilberchlorid fällen *krystallinische Salze*, Kupferacetat beim Erwärmen einen schweren, lasurblauen, Chlorbaryum in concentrirter Lösung und in der Wärme ebenfalls einen Niederschlag. Das im Exsiccator getrocknete, in Wasser leicht lösliche, der Formel $(C_{15}H_{12}O_5N)_2Ba . H_2O$ entsprechende *saure Baryumsalz* kann durch Versetzen einer genau abgewogenen Säuremenge mit der erforderlichen Menge Barythydrat erhalten werden. Bis zu ihrem Schmelzpunkt, 227°, erhitzt, geht die Phenyllutidondicarbonsäure unter Kohlensäureabspaltung und einem Gewichtsverlust von etwa 12 Proc. in *Phenyllutidonmonocarbonsäure*, $C_{14}H_{13}NO_3$, über, die durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser und Weingeist gereinigt, lange seideglänzende, bei 257° unter Kohlensäureabgabe schmelzende Nadeln bildet. Auch diese Säure giebt mit den gebräuchlichen Baryt-, Calcium-, Zink und Magnesiumsalzen keine, mit Kupferacetat in der Kälte beim Reiben einen himmelblauen, *krystallinischen Niederschlag*, im Gegensatz zur Dicarbonsäure (s. o.). Silbernitrat fällt ein sehr schwer lösliches, in mikroskopischen, rautenförmigen Tafeln krystallisirendes *Silbersalz*. Durch fortgesetztes Erhitzen der Phenyllutidondicarbonsäure auf 270° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung entsteht *Phenyllutidon*, $C_{13}H_{13}NO$; mehrmals aus Wasser mit Thierkohle, oder heifsem Benzol umkrystallisirt, bildet dasselbe bei 196 bis 197° schmelzende Nadeln und siedet fast unzersetzt über 360°. Die von Gerichten und Runkel (l. c.), welche das Phenyllutidon schon vor Conrad und Guthzeit in Händen hatten, geäufserte Vermuthung, es sei identisch mit dem einen von Perkin[1]) aus *Dehydracetsäure-Methyläther* und *Anilin* dargestellten Körper, fand sich bei directem Vergleich bestätigt. Beide Verbindungen liefern ein aus Wasser in schönen Nadeln krystallisirendes

---

[1]) JB. f. 1885, 1436.

Platindoppelsalz [1]), $(C_{13}H_{13}NO . HCl)_2PtCl_4$, welches sich, ohne vorher zu schmelzen, zersetzt, und ein schwer lösliches, aus gelben, durchsichtigen Plättchen bestehendes *Pikrat* vom Schmelzpunkt 95°.

M. Guthzeit und W. Epstein [2]) prüften, auf Veranlassung von M. Conrad, das Verhalten des *Dimethylpyrondicarbonsäure-Aethyläthers* [3]) gegen Phosphorpentasulfid, um auf diesem Wege zu einem aus fünf Kohlenstoff- und einem Schwefelatom bestehenden, dem β-Methylpenthiophen Krekeler's [4]) nahestehenden Körper zu gelangen. Sie erhitzten ein inniges Gemenge von 6 g des Aethers und 2,5 g des Sulfids circa eine halbe Stunde lang im Wasserbade, extrahirten die erhaltene dunkelbraune, nach dem Erkalten glasartig erstarrte Schmelze mit siedendem Benzol und krystallisirten das aus diesem hinterbliebene, mit Wasser und wenig Weingeist gewaschene gelbe Pulver aus Aether, in dem es sich mit himbeerrother Farbe löst, um. Die so erhaltenen, orangefarbenen Nadeln des zwischen 109 bis 110° schmelzenden *Thiodimethylpyrondicarbonsäure-Aethyläthers*, $C_{13}H_{16}O_5S = O =[-C(CH_3)=C(COOC_2H_5)-]_2=CS$, sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, siedendem Alkohol sowie Benzol und geben nicht die bekannte Farbenreaction der Thiophenverbindungen mit Isatin und Phenanthrenchinon. Beim Verseifen des Esters mit Barytwasser liefert er, analog dem Ausgangsproduct, neben Aceton, Baryumcarbonat und -acetat, Schwefelbaryum und wenig eines schwer löslichen, schwefelhaltigen, roth gefärbten *Baryumsalzes*. Bei kurzem Erhitzen von 1 g in dem zehnfachen Gewicht Eisessig gelöstem *Thiodimethylpyrondicarbonsäureäther* mit 0,5 g *Anilin*, Zusatz von Wasser und Umkrystallisiren der nochmals mit Wasser und Aether gewaschenen Fällung aus heifsem Weingeist, wurden schwefelgelbe, feine, bei 245° schmelzende, nadelförmige Krystalle von *Thiodimethylphenylpyridin-* oder *Thiophenyllutidindicarbonsäureäther*, $C_{19}N_{21}O_4SN$, erhalten; dieselbe Verbindung resultirt bei kurzem Erhitzen von fein gepulvertem, überschüssigem Phosphorpentasulfid mit *Phenyllutidondicarbon-*

[1]) l. c. — [2]) Ber. 1887, 2111. — [3]) Dieser JB. S. 1818. — [4]) JB. f. 1886, 1195. — [5]) Dieser JB. S. 1821.

säureäther im Oelbade auf 140 bis 150°, Ausziehen der nur theilweise löslichen rothbraunen Schmelze mit siedendem Benzol und Umkrystallisiren des daraus hinterbleibenden Rückstandes aus heifsem Weingeist. Der Schmelzpunkt der den obigen völlig gleichenden Nadeln lag bei 246°. Der erhaltene Thioäther ist kein Penthiophenderivat; das Schwefelatom befindet sich, wie aus analogen, mit Lutidon angestellten Versuchen hervorging, an Stelle des Sauerstoffs der Carbonylgruppe im Pyronring. Wird ein Gemenge gleicher Gewichtstheile *Lutidon* (S. 1820) und Phosphorpentasulfid auf dem Oelbade rasch bis zur Reactionstemperatur (etwa 160°) im Oelbade erhitzt, die Schmelze gepulvert, mit schwach salzsäurehaltigem Wasser extrahirt, die Lösung eingeengt und mit kohlensaurem Natron übersättigt, so resultiren schwach gelbliche Nadeln von *Thiolutidin*, $C_7H_9NS = NH{=}[-C(CH_3){=}CH-]_2{=}CS$ oder $N{=}[-C(CH_3){=}CH-]_2{=}CSH$, das leicht in heifsem Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich ist und, vermöge seiner geringen Löslichkeit in kaltem Wasser, unschwer durch Umkrystallisiren von beigemengten Spuren Lutidons zu befreien ist. Thiolutidin erweicht im Capillarrohre bei 205°; es schmilzt allmählich zwischen 210 bis 215°.

Die Abhandlung von Zd. H. Skraup [1]) über *Farbenreactionen* zur Beurtheilung der *Constitution* von *Carbonsäuren* der *Pyridin-*, *Chinolin-* und *verwandter Reihen* ist auch an einem anderen Orte [2]) veröffentlicht worden.

Von J. Weber [3]) ist eine Abhandlung über die gesammten *isomeren Pyridinpolycarbonsäuren* erschienen; Derselbe hat es unternommen, die noch fehlenden $\alpha\beta\beta'$- und $\beta\gamma\beta'$-*Pyridintri-* und $\alpha\beta\gamma\beta'$-*Pyridintetracarbonsäuren* darzustellen, sowie die Constitution der *Berberonsäure* [4]) aufzuklären. Er schlug zunächst eine leichter einzuprägende Nomenclatur vor, nach welcher die Namen der betreffenden Tricarbonsäuren von denen der zugehörigen Dicarbonsäuren [5]), in welche sie unter Kohlensäureabspaltung übergehen, durch das Präfix „Carbo“ gebildet werden

1) JB. f. 1886, 1382. — 2) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 93, 950. — 3) Ann. Chem. 241, 1. — 4) JB. f. 1881, 761. — 5) JB. f. 1886, 1390.

sollen. Diesem Princip entsprechend ist die $\alpha(\beta\beta')$-Tricarbonsäure = Carbodinicotinsäure, $\alpha(\beta\alpha')$-Tricarbonsäure = Carboïsocinchomeronsäure, $\alpha(\gamma\alpha')$-Tricarbonsäure = Carbolutidinsäure (symmetrische Tricarbonsäure), $\alpha(\beta\gamma)$-Tricarbonsäure = α-Carbocinchomeronsäure, $\alpha'(\beta\gamma)$-Tricarbonsäure = α'-Carbocinchomeronsäure (Berberonsäure), $\beta(\gamma\beta')$-Tricarbonsäure = β-Carbocinchomeronsäure. Für die *Tetracarbonsäuren* wünscht Er eine Benennung, ähnlich derjenigen, wie sie für die Tetrasubstitutionsproducte des Benzols üblich ist. Hiernach wäre $\alpha\beta\gamma\beta'$ = benachbarter — $\alpha\beta\gamma\alpha'$ = unsymmetrischer — und $\alpha\beta\beta'\alpha'$ = symmetrischer Pyridintetracarbonsäure. Er berichtigte sodann einige Angaben von Hantzsch und Weifs[1]) über die *symmetrische Pyridintetracarbonsäure.* Dieselbe enthält stets, auch über Schwefelsäure getrocknet, 2 Mol. Wasser, deren eines bei 105°, das zweite bei 120° entweicht; von da ab bis 160° verliert sie noch 2 Mol. Kohlensäure. Bei andauerndem Erwärmen der wasserfreien Säure auf 125° giebt sie die 1 Mol. entsprechende Menge Kohlensäure ab; es hinterbleibt ein Gemenge von *Dinicotinsäure* und unveränderter Tetracarbonsäure; *Carbodinicotinsäure* ($\alpha\beta\beta'$-*Pyridintricarbonsäure*) entsteht hierbei nicht. Die Darstellung dieser Säure gelang Weber jedoch so, dafs Er symmetrische *Lutidindicarbonsäure*[2]) durch *Oxydation* in eine bisher unbekannte *Picolintricarbonsäure*, diese durch Abspaltung des α-Carboxyls in eine *Picolindicarbonsäure* überführte und letztere durch Oxydation des zweiten Methyls in die Pyridintricarbonsäure verwandelte. Die Gewinnung der α-*Methylcarbodinicotinsäure* (α-*Picolin*-$\alpha'\beta\beta'$-*Tricarbonsäure*) aus der $\alpha\alpha'$-*Dimethyldinicotinsäure* (*Lutidindicarbonsäure*) erfolgt am besten derart, dafs man abgewogene Mengen des synthetisch aus Acetessigäther, Isobutylaldehyd und alkoholischem Ammoniak dargestellten *Aethers*[3]) der letzteren Säure mit alkoholischem Kali verseift, die Masse bei 110° trocknet und die auf das Ausgangsmaterial berechnete Quantität Kaliumpermanganat mit 8 Proc. Ueberschufs, in 5 procentiger Lösung, einwirken läfst. Die Oxydation

---

[1]) JB. f. 1886, 1391. — [2]) JB. f. 1885, 1359; f. 1886, 1391. — [3]) l. c.

ist nach vier- bis fünfstündigem Erwärmen im Wasserbade beendigt; das Filtrat enthält eine ziemlich beträchtliche Menge unangegriffener Dicarbonsäure. Diese und die Tricarbonsäure lassen sich durch Salzsäure trennen, welche aus der mäfsig concentrirten Lösung das *Chlorhydrat* der ersteren und ein *saures Kaliumsalz* der letzteren Säure fällt. Beim Umkrystallisiren der Fällung scheidet sich das Chlorhydrat zuerst aus; aus der Mutterlauge wird das Kaliumsalz der Tricarbonsäure und aus ihm, mittelst des Silbersalzes, die freie Säure gewonnen. Dieses mühsame, mit Verlusten verbundene Reinigungsverfahren ist zur Darstellung gröfserer Mengen nicht geeignet; auch die Extraction der mit Salzsäure zur Trockne verdampften Oxydationsflüssigkeit mit Alkohol, um aus dem Auszug die Dicarbonsäure als Chlorhydrat zu fällen, lieferte kein günstiges Resultat. Weber fand es behufs Trennung der beiden Säuren am vortheilhaftesten, die alkalische Lösung bis zur deutlich sauren Reaction mit Essigsäure, dann mit Baryumchlorid zu versetzen und das ausgefallene, durch Kochen und Rühren dicht und krystallinisch gewordene Baryumsalz mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschufs zu zerlegen. Die *α-Methylcarbodinicotinsäure*, $C_5NH(CH_3)(COOH)_3 . H_2O$, krystallisirt aus dem eingeengten Filtrat bei langsamem Verdunsten in harten, knirschenden, kugeligen Aggregaten. Das Krystallwasser läfst sich wegen der bei 120° unter Kohlensäureentwickelung eintretenden Zersetzung nicht direct bestimmen. Die Säure färbt sich bei 170° gelb, wird dann grau, erweicht und schmilzt bei 226° unter heftigem Aufschäumen zu einer dunklen Flüssigkeit; vorsichtig erhitzt, liefert sie ein Sublimat von langen, weifsen, wahrscheinlich aus einer *Monocarbonsäure* bestehenden Nadeln. Silber-, Blei-, Quecksilberoxydul-, Cadmium- und Zinksalze geben mit der freien Säure und ihren neutralen Lösungen direct, Calcium- und Baryumsalze erst nach Ammoniakzusatz, weifse, krystallinisch werdende Fällungen. Kupfersulfat erzeugt einen himmelblauen, schön krystallinischen, Eisenchlorid einen gelblichen Niederschlag. Ferrosulfat (Mohr's Salz) bewirkt eine schwache, durch Eisessig verschwindende, röthliche Färbung. Das oben erwähnte *saure Kaliumsalz*, $C_5NH(CH_3)(COOH)_3$

$.C_5NH(CH_3)(COOH)_2COOK.6H_2O$, bildet bei rascher Abscheidung einen weifsen, schleimigen Krystallbrei, bei langsamem Erkalten harte, kugelige Gebilde. Es wird bei 105° völlig wasserfrei; höher, schliefslich auf 150° erhitzt, verliert es 2 Mol. Kohlensäure und geht in das *Kaliumsalz* der *Dicarbonsäure* über. Das *saure Silbersalz*, $C_5NH(CH_3)(COOH)_2COOAg.2H_2O$, aus der wässerigen Lösung des beschriebenen Kaliumsalzes als feinkörniges Pulver gefällt, krystallisirt aus heifsem Wasser in schönen Nadeln. Bei allmählichem Erhitzen von je 2 bis 3 g der *α*-Methylcarbodinicotinsäure auf 150° bis zum constanten Gewicht, unter zeitweiligem Durchmengen, geht die Säure in *α-Methyldinicotinsäure* (*α*-Picolin-*ββ'*-dicarbonsäure), $C_5H_2NCH_3(COOH)_2.H_2O$, über, die aus Wasser bei raschem Abkühlen weich und flockig, bei langsamem Erkalten aber in harten, kugelig gruppirten Krystallnadeln erhalten wird; sie ist darin in der Kälte schwer, in der Hitze leichter löslich. Ueber Schwefelsäure giebt sie das Krystallwasser nicht ab; dasselbe entweicht bei 130°; die nicht scharf stimmenden Zahlen und das nicht glatte Schmelzen machten es wahrscheinlich, dafs die Säure nicht ganz rein war. Sie wird über 235° unter Bräunung weich und schmilzt unter Aufschäumen zwischen 245 und 250°. Ihre neutralisirte Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen schleimigen, mit Mercuronitrat und Mercurichlorid einen flockigen, mit Cadmiumsulfat und Bleiacetat einen krystallinischen Niederschlag. Kupfersulfat bewirkt eine stark blaue, Eisenchlorid eine rothbraune, die Salze der alkalischen Erden und Ferrosulfat keine Fällung. Das *Bleisalz*, $C_5H_2N(CH_3)(COO)_2Pb.2H_2O$, ist nach dem Trocknen bei 135° wasserfrei. Aus der Lösung der Säure in concentrirter Salzsäure werden schöne, durchsichtige, an der Luft rasch trübe werdende und bei längerem Verweilen in der Mutterlauge zu Körnern zerfallende Krystalle des nicht ganz luftbeständigen *Chlorhydrats*, $C_5H_2N(CH_3)(COOH)_2 . HCl . H_2O$ resp. $1^1/_2 H_2O$, erhalten; das halbe Molekül Krystallwasser entweicht im Exsiccator, der Rest des Wassers, zugleich mit der Salzsäure, sodann bei 160°. Durch Oxydation der Dicarbonsäure mit wenig überschüssigem Kaliumpermanganat entsteht die von

ihrem Entdecker als *Carbodinicotinsäure* bezeichnete *αββ'-Pyridintricarbonsäure*, $[C_5H_2N(COOH)_3]_2 . 3H_2O$. Man fällt die neutrale Oxydationsflüssigkeit mit Silbernitrat, kocht und fügt bis zur völligen Lösung tropfenweise Salpetersäure hinzu. Das beim Erkalten schön krystallinisch und fast vollständig abgeschiedene *saure Silbersalz* liefert, mit Schwefelwasserstoff behandelt, nach Entfernung geringer, zuerst ausfallender Dicarbonsäuremengen, die Tricarbonsäure, welche, wenn noch kalihaltig, durch eine Wiederholung der Operation zu reinigen ist. Die farblosen, harten, kugeligen Krystallaggregate der Säure sind in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich. Wenig über 100° erwärmt, verliert die Säure neben Wasser Kohlendioxyd; länger auf 150° erhitzt, geht sie, indem das Gewicht constant wird, unter Abspaltung des α-Carboxyls in *Dinicotinsäure* über, worin die Thatsache ihre Erklärung findet, dafs der Schmelzpunkt von Carbodinicotin- und Dinicotinsäure anscheinend gleich ist; derselbe wurde von Weber bei 323° (unter heftigem Aufschäumen) gefunden. In der Lösung der freien Säure bewirken Silber-, Blei-, Mercuro-, Cadmium-, Kobalt-, Zink-, Mangan-, Baryum- und Calciumsalze weifse, krystallinische, Kupfersulfat einen ebensolchen blauen, Eisenchlorid einen gelblichen, flockigen Niederschlag. Ferrosulfat ruft sofort intensive Rothfärbung hervor. Aus ammoniakalischer Lösung fällt Chlorbaryum das *Baryumsalz*, $[C_5H_2N\equiv(COOba)_3]_2 . 5H_2O$. Die Säure ist identisch mit der von Riedel[1]) durch Oxydation von β-Aethylbenzochinolin erhaltenen; dessen abweichende Angaben hinsichtlich der Krystallform und des Verhaltens beim Erhitzen sind vermuthlich auf eine Verunreinigung der Säure mit saurem Kaliumsalz zurückzuführen. Zur Gewinnung der *β-Carbocinchomeronsäure* (*βγβ'-Pyridintricarbonsäure*) hat Weber zuerst versucht, die *γ-Phenylpyridintetracarbonsäure* von Hantzsch[2]) in die *Dicarbonsäure* überzuführen und die Phenylgruppe der letzteren zu oxydiren. Die *γ-Phenylpyridintetracarbonsäure* wurde in Form ihres reinen, dreifach sauren Kaliumsalzes, $C_{15}NO_8H_8K . H_2O$, unter den bei Darstellung der α-Methyldinicotinsäure be-

[1]) JB. f. 1883, 1210. — [2]) JB. f. 1884, 628.

obachteten Vorsichtsmafsregeln so lange auf 170° erhitzt, bis der für 2 Mol. Kohlensäure berechnete Gewichtsverlust eingetreten war, wobei die Substanz sich bräunte und zusammensinterte. Oberhalb 170° tritt theilweise Verkohlung ein. Die wässerige, von Schmieren befreite Lösung des Kaliumsalzes wurde in der Wärme mit Kupfersulfat gefällt und das nach dem Kochen und Umrühren krystallinisch gewordene blaue Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die *γ-Phenyldinicotinsäure* scheidet sich in kleinen deutlichen, blätterigen, grünlichgelben Krystallen der Formel $C_{13}NO_4H_9 . H_2O$, zuweilen auch wasserfrei ab; sie schmilzt dann bei 245 bis 246° unter Verkohlung, wasserhaltig dagegen schon bei 229 bis 230°; aus neutraler Lösung fällen Silber-, Blei- sowie Quecksilberoxydulsalze amorphe, Baryum- und Calciumsalze, nach Zusatz von Ammoniak, krystallinische Niederschläge. Das durch Kochen mit Kupfersulfat krystallinisch abgeschiedene *Kupfersalz*, $C_5H_2N(C_6H_5)(COO)_2Cu . 2H_2O$, wird bei 180° wasserfrei. Von der Oxydation der nur in schlechter Ausbeute erhaltenen Säure zur *β-Carbocinchomeronsäure* wurde Abstand genommen. Man erhält diese viel bequemer aus der *Pyridinpentacarbonsäure* durch Abspaltung beider α-Carboxyle. Die *Pentacarbonsäure*, $C_{10}NO_{10}H_5$ [1]), wurde von Weber mittelst eines verbesserten Verfahrens abgeschieden, indem Er die *sauren Kaliumsalze* in schwach *salpetersaurer* Lösung mit Silbernitrat in ein kalifreies, *einfach saures Silbersalz* — eventuell unter Wiederholung der Operation — überführte und das nach der Formel $C_5NCOOH(COOAg)_4 . 2H_2O$ zusammengesetzte Salz mittelst Schwefelwasserstoff zersetzte. Die aus der wässerigen Lösung erhaltene Säure krystallisirt mit 3 Mol. Wasser, während die aus Aether nach Hantzsch nur 2 Mol. Wasser enthält. Zur Gewinnung der *β-Carbocinchomeronsäure* dient am vortheilhaftesten nicht die freie Pentacarbonsäure, sondern deren leichter rein zu erhaltendes, *dreifach saures Kaliumsalz*, $[C_5N(COOH)_3(COOK)_2]_2 . 7H_2O$. Wird dasselbe bis 220° erhitzt, die braun gewordene, zusammengebackene Masse mit Thierkohle in wässeriger Lösung entfärbt,

---

1) JB. f. 1882, 496.

in das Silbersalz übergeführt und dieses mit Salzsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt, so scheidet sich zunächst die in Wasser sehr schwer lösliche *βγ-Cinchomeronsäure*, $C_5NH_3(COOH)_2$, dann aus den eingeengten Mutterlaugen die *β-Carbocinchomeronsäure*, $C_5H_2N(COOH)_3 . 3H_2O$, in farblosen, tafelförmigen Blättchen ab. Dieselbe ist schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich, verliert das Krystallwasser bei 115° und schmilzt (wasserfrei) bei 261° unter Verkohlung. Ihre mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit Blei- und Mercurisalzen weifse, amorphe, mit Chlorbaryum und Chlorcalcium nach Zusatz von Ammoniak weifse, krystallinische Fällungen; Ferrosulfat färbt nicht. Das bei 120° wasserfreie, weifse, krystallinische *Silbersalz* besitzt die Formel $C_5H_2N(COOAg)_3 . 2H_2O$. Kupferacetat fällt aus völlig neutraler Lösung der Säure in der Wärme ein grünliches, flockiges, *basisches Salz*, das durch Zusatz von Essigsäure in das dunkelblaue, krystallinische, *saure Kupfersalz*, $C_5H_2N[COOH, (COO)_2Cu] . C_5H_2N(COOcu)_3 . 12H_2O$, übergeht, welches bequemer direct aus schwach essigsaurer Lösung gefällt werden kann. Da die *β*-Carbocinchomeronsäure unzweifelhaft *βγβ'*-Pyridintricarbonsäure ist, mufs die, mit keiner der beiden neuen Säuren identische *Berberonsäure*[1]) als *α'-Carbocinchomeronsäure* aufgefafst werden, womit die Beobachtung im Einklang steht, dafs die Säure mit Ferrosulfat die nach Skraup[2]) bei allen *α-Carbonsäuren* des *Pyridins* eintretende Rothfärbung zeigt. Die noch fehlende *αβγβ'-Pyridintetracarbonsäure* kann aus der *Pyridinpentacarbonsäure* nicht durch Erhitzen auf 205° erhalten werden, weil auf diese Weise ein Gemisch von unveränderter Pentacarbonsäure und (durch Austritt beider *α*-Carboxyle) von *β-Carbocinchomeronsäure* entsteht. Man gewinnt sie aber aus der von Hantzsch[3]) dargestellten *Lutidintricarbonsäure* oder *αγ-Dimethylcarbodinicotinsäure* durch Umwandlung in *αγ-Dimethyldinicotinsäure* und durch Oxydation der letzteren, wobei als Zwischenproduct zugleich eine *γ-Methylcarbodinicotinsäure* sich bildet. Nach Weber's Beobachtungen wird die als Ausgangsmaterial dienende, durch Oxydation

[1]) JB. f. 1881, 761. — [2]) JB. f. 1886, 1382. — [3]) JB. f. 1882, 495.

von collidindicarbonsaurem Kalium bereitete *αγ-Dimethylcarbodinicotinsäure* zweckmäfsiger statt durch das Bleisalz mittelst des Mercurosalzes von unangegriffener *Dicarbonsäure* getrennt, da das Quecksilbersalz der ersteren durch Kochen schön krystallinisch ausfällt, während das Salz der letzteren in Lösung bleibt; auch ist, damit sich die Säure in Krystallen abscheide, das Filtrat (vom Schwefelquecksilber) langsam einzudunsten. Nach dem Erhitzen der Säure auf 175° bis zu einem Gewichtsverlust von 29 Proc. $= 2H_2O + CO_2$ (nicht aber durch Kochen mit Eisessig) liefert die filtrirte, mit Thierkohle entfärbte, wässerige Lösung des Rückstandes *αγ-Dimethyldinicotinsäure*. Dieselbe bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren hübsche, gelbliche, bei 130° wasserfrei werdende Nadeln von der Zusammensetzung $C_9NO_4H_9 . 2H_2O$. Die wasserfreie Säure erweicht gegen 250° und schmilzt unter heftigem Aufschäumen und Verkohlung bei 254 bis 255°. Silbernitrat und Bleiacetat erzeugen in der neutralen Lösung gelatinöse, durch Kochen krystallinisch werdende Niederschläge, Mercuronitrat sofort eine krystallinische, Mercurichlorid eine flockige Fällung. Das aus concentrirter Lösung sofort, aus verdünnter nur allmählich fallende blaue *Kupfersalz* wird beim Kochen feinkörnig. Cadmium- und Zinksalze verursachen erst beim Kochen schwache krystallinische, Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalze auch nach Zusatz von Ammoniak keine Fällungen; Ferrosulfat giebt keine Färbung. Das aus neutraler Lösung mit Bleiacetat niedergeschlagene *Bleisalz* ist, bei 130° getrocknet, nach der Formel $C_5NH(CH_3)_2(COO)_2Pb$ zusammengesetzt. Das *Chlorhydrat* der Säure, $C_5NH(CH_3)_2(COOH)_2.HCl . {}^1/_2$ oder $1H_2O$, erscheint aus heifser, concentrirter Salzsäure beim Erkalten in feinen, zu sternförmigen Gruppen vereinten, luftbeständigen Nädelchen, die bei 100° das Wasser verlieren, bei höherem Erhitzen auf 140° völlig chlorfrei werden und reine *αγ-Dimethyldinicotinsäure* hinterlassen. Wasser löst das Chlorhydrat und nach einiger Zeit krystallisirt die in Wasser schwer lösliche Säure aus. Das *Platindoppelsalz* $[C_5NH(CH_3)_2(COOH)_2.HCl]_2.PtCl_4$, bildet tafelförmige, durchsichtige, orangerothe, in kaltem Wasser leicht lösliche Krystalle, die wie das salzsaure Salz durch Wasser

zerlegt werden; ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb 300°. Mit der für zwei Methylgruppen berechneten Menge Kaliumpermanganat oxydirt, liefert die *αγ-Dimethyldinicotinsäure* neben *benachbarter Pyridintetracarbonsäure* noch eine *Tricarbonsäure*. Die Säuren werden aus der nach zwei- bis dreitägigem Kochen farblos gewordenen Oxydationsflüssigkeit als *Silbersalze* abgeschieden. Die vom Manganhyperoxyd abfiltrirte, mäfsig concentrirte Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert, der Silberniederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Operation, wenn noch Kali im Filtrat vorhanden, wiederholt. Erst krystallisirt die *Tricarbonsäure*, dann die *benachbarte Pyridintetracarbonsäure*, $C_5NH(COOH)_4$, in harten, knirschenden, krystallinischen Krusten, bei langsamer Abscheidung in farblosen, büschelförmig gruppirten Prismen mit 2 oder 3 Mol. H_2O, die das Wasser über Schwefelsäure allmählich, vollständig bei 115° verlieren. Bei 120° giebt die Tetracarbonsäure langsam Kohlensäure ab, bei 160° bleibt das Gewicht constant und es entsteht durch Austritt des α-Carboxyls die *β-Carbocinchomeronsäure* (s. o.). Im Capillarrohr erhitzt, wird die Tetracarbonsäure von 205° an grau, bei 240° braun, endlich schwarz; bei 250° tritt zunehmend Volumverminderung ein und es hinterbleibt schliefslich wenig einer schwarzen, kohligen Masse. In neutraler Lösung giebt die Säure mit Silber-, Blei-, Quecksilberoxydul-, Cadmium-, Zink-, Baryum- und Calciumsalzen weifse, krystallinisch werdende Niederschläge; Kupfersulfat bewirkt nur eine geringe, Kupferacetat eine prächtig dunkelblaue, Eisenchlorid eine gelbe Fällung; Ferrosulfat ruft eine intensiv dunkelrothe Färbung hervor. Ein aus schwach salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat fallendes, anfangs voluminöses und flockiges, saures *Silbersalz*, $C_5NH(COOH)(COOAg)_3 . C_5NH(COOAg)_4 . H_2O$, wird beim Kochen feinkörnig und krystallinisch. Das aus ammoniakalischer Lösung mittelst Baryumchlorid fällbare *Baryumsalz*, $C_5NH(COOba)_4 . 4H_2O$, verliert das Krystallwasser bei 130° nicht vollständig. Die oben erwähnte, als schwer lösliches Nebenproduct bei der Oxydation der αγ-Dimethyldinicotinsäure gewonnene *γ-Methylcarbodinicotinsäure* (γ-Picolin-αββ'-tricarbonsäure) krystallisirt bei raschem Erkalten einer heifs gesättigten Lösung in langen, ver-

filzten, weifsen Nadeln von der Zusammensetzung $C_9NO_6H_7 . H_2O$, bei langsamer Verdunstung bildet sie radial gruppirte Prismen mit 2 Mol. Wasser. Die Säure zeigt beim Erhitzen ein charakteristisches Verhalten; von 204 bis 205° an färbt sie sich gelb, zersetzt sich in höherer Temperatur langsam unter schwacher Gasentwickelung und geht schliefslich in eine schwarze, poröse Masse über, die ihrerseits bei 258 bis 260°, unter starker Gasentwickelung und drei- bis vierfacher Vergröfserung ihres Volumens, Zersetzung erleidet, indem eine ungeschmolzene kohlige Masse hinterbleibt. Die freie Säure und ihre neutralen Salzlösungen geben mit Silber-, Blei- und Quecksilberoxydulsalzen starke, erst schleimige, beim Stehen krystallinisch werdende, mit Calcium- und Baryumsalzen nach Zusatz von Ammoniak schön krystallinische Niederschläge. Die durch Cadmiumsulfat beim Erwärmen entstehende, krystallinische, feinkörnige Fällung löst sich beim Erkalten wieder vollständig; Kupfersulfat erzeugt einen himmelblauen, krystallinisch werdenden, Eisenchlorid einen gelben Niederschlag, Ferrosulfat sofort eine intensiv dunkelrothe Färbung. Die Constitution der Säure als einer *γ-Picolin-αββ'-tricarbonsäure* ergab sich aus der Thatsache, dafs bei der *trockenen Destillation* ihres *Calciumsalzes* γ-Picolin entstand, dessen Salze — Pikrat, Quecksilber- und Platindoppelsalz — in jeder Hinsicht den von Lange[1]) beschriebenen glichen. Letztere Base, das *γ-Picolin*, erhielt Weber auch, als Er das reine, *zweifach saure Kaliumsalz der Picolintetracarbonsäure*[2]) auf gleiche Weise mit Kalk destillirte; es ergiebt sich daraus, dafs dieser einzig bekannten methylirten Tetracarbonsäure die Constitution einer *γ-Picolintetracarbonsäure* zukommt; die Entstehung derselben aus Collidindicarbonsäure beweist ferner, dafs α-Methylgruppen leichter in Carboxyl verwandelt werden, als in γ-Stellung befindliche. Auf die der Abhandlung beigefügte tabellarische Uebersicht über sämmtliche Pyridinpolycarbonsäuren, sowie die bis jetzt bekannten, durch Radicale substituirten Pyridincarbonsäuren sei verwiesen.

A. Hantzsch und F. Herrmann[3]) veröffentlichten eine

[1]) JB. f. 1885, 817 ff. — [2]) JB. f. 1882, 496. — [3]) Ber. 1887, 2801.

„Ueber *Desmotropie* bei Derivaten des *Succinylobernsteinsäureäthers*“ betitelte Arbeit, in welcher Sie sich der von C. Laar[1]) und P. Jacobson[2]) in die Wissenschaft eingeführten Synonyme: Tautomerie und Desmotropie, in einem besonderen und verschiedenen Sinne bedienten. Als tautomer bezeichneten Sie darin solche Körper, welche sich bei typischen Reactionen verschiedenartig verhalten; für den innerhalb des Moleküls eines tautomeren Körpers wirklich eingetretenen Bindungswechsel und die dadurch bedingte andere Vertheilung der Wasserstoffatome halten Sie den Ausdruck „Desmotropie“ fest. Unter „desmotropen Zuständen“ verstehen Sie die aus dem verschiedenartigen Verhalten eines tautomeren Atomcomplexes zu bestimmenden, also durch abweichende Vertheilung des Wasserstoffs zu unterscheidenden Anordnungen der Atome innerhalb des Moleküls. Sie halten es für das charakteristische Merkmal der Desmotropie im Gegensatz zur Isomerie, dafs unter bestimmten physikalischen Bedingungen nur ein einziger der desmotropen Zustände, wenigstens für den festen Aggregatzustand, stabil erscheint. Ein tautomerer Körper wird unter veränderten äufseren Bedingungen einen anderen desmotropen Zustand annehmen können und dann in einer, mit verschiedenen physikalischen Merkmalen begabten, dem festen Aggregatzustande angehörigen, anderen Erscheinungsform auftreten; die verschiedenen Erscheinungsformen sind in directe Beziehung zu bringen zu den verschiedenen desmotropen Zuständen, d. h. sie entsprechen den aus dem Verhalten des Körpers ableitbaren Constitutionsformeln, welche sich durch die Art der Vertheilung der Wasserstoffatome innerhalb des Moleküls des Körpers von einander unterscheiden. Dieselben wiesen darauf hin, dafs von weitaus der Mehrzahl tautomerer Verbindungen nur die unter gewöhnlichen Verhältnissen beständige Erscheinungsform bekannt sei, dafs es aber gelingen dürfte, im Laufe der Zeit, durch Abänderung der äufseren Bedingungen, vielleicht bei einer grofsen Anzahl derselben Desmotropie, d. h. neue Erscheinungsformen, nachzuweisen. Das Nichtauffinden solcher würde einfach be-

---

1) JB. f. 1885, 6; f. 1886, 15. — 2) Ber. 1887, 1732 Anm.

weisen, dafs unter den jeweiligen Beobachtungsbedingungen der tautomere Körper nur in einem einzigen, dem thatsächlichen desmotropen Zustande existiren kann. Von den durch ihr chemisches Verhalten als tautomer erkannten Körpern wählten Sie zu Ihren Erläuterungen den *Succinylobernsteinsäure-Aethyläther* [1]) und seine Derivate, die bisweilen als Chinone, bisweilen als Hydrochinone im Sinne der, durch die Atomgruppirung $CO(CH)(COOC_2H_5)$ und $C(OH)C(COOC_2H_5)$ zu unterscheidenden, desmotropen Zustände reagiren; auch den durch Entziehung von zwei Wasserstoffatomen aus dem Succinylobernsteinsäureäther sich bildenden Chinondihydro ⇄ *Hydrochinondicarbonsäure-Aethyläther* [2]), $C_6H_4O_2(COOC_2H_5)_2$, rechnen Sie unter die tautomeren Körper und verweisen auf die mikrokrystallinischen Forschungen von O. Lehmann [3]), die gezeigt haben, dafs verschiedene tautomere Derivate des Succinylobernsteinsäureäthers in ihren verschiedenen Erscheinungsformen die Eigenthümlichkeit besitzen, durch Veränderung der äufseren Bedingungen in einander überzugehen. Sie halten es für möglich, jede Erscheinungsform eines Desmotropie zeigenden Körpers, mit Berücksichtigung eines besonderen Merkmales, welches den in einem bestimmten desmotropischen Zustande befindlichen Derivaten anhaftet, in Beziehung zu einer bestimmten Constitutionsformel zu bringen. Der eine desmotrope Zustand sei durch den Keton- beziehungsweise Chinoncharakter gegeben, welcher seinerseits durch die Körperfarbe zum Ausdruck komme, da, wie Graebe und Liebermann gefunden, alle Chinone gefärbt sind, was auch bei dem Tetrabromorthochinon von Zincke [4]) der Fall ist. Sie halten es demnach für gerechtfertigt, den desmotropen Zustand eines als tautomer erkannten, gefärbten Derivats des Succinylobernsteinsäureäthers auf den möglichen oder erwiesenen Chinoncharakter zurückzuführen und dies um so mehr, als bei Annahme einer anderen Constitution die betreffende farbige Modification die einzige Ausnahme hinsichtlich der Farblosigkeit aller gleichartigen Benzolderivate dar-

---

[1]) JB. f. 1886, 1393 f. — [2]) Ebendas.; JB. f. 1882, 895. — [3]) JB. f. 1885, 572 ff. — [4]) Dieser JB. S. 1478.

stellen würde. Hantzsch und Herrmann gaben dann eine Uebersicht über alle in dieser Frage in Betracht kommenden Derivate des Succinylobernsteinsäureäthers, auf welche hier nur verwiesen werden kann. Es geht daraus hervor, dafs alle Verbindungen von chinonartigem Charakter farbig sind, alle dieses Charakters entbehrenden dagegen farblos; bemerkenswerth ist ferner, dafs die halogenfreien Atomcomplexe in ihren stabilen Formen den Gruppen mit höherwerthigem Kohlenstoffkern angehören, während umgekehrt die halogenhaltigen Atomcomplexe in ihren stabilen Modificationen der Gruppe mit niedrigster Werthigkeit des Kohlenstoffkernes beizuzählen sind. Dieselben weisen noch darauf hin, dafs Verbindungen, welche sich von dem 10werthigen Kern des Paradimethintetramethylens, $CH_2-CH-CH_2-CH_2-CH-CH_2$ — dem von Ihnen aufgestellten zweiten Stammkörper —, ableiten, die Wasserstoffatome in zweifacher Weise vertheilt enthalten können. Einer dieser Körper, $C_6O_2H_4(COOC_2H_5)_2$, tritt thatsächlich in drei Modificationen auf, worunter eine farbige, labile, asymmetrische Modification; auch diese Erscheinungsform mufs einem bestimmten, desmotropen Zustande entsprechen und läfst ihre Farbe auf den Chinoncharakter der Verbindung schliefsen, weshalb diese Modification zu dem dritten der Theorie nach denkbaren desmotropen Zustande in Beziehung gebracht werden darf; für den Atomcomplex $C_6O_2H_4(COOC_2H_5)_2$ sind demnach die drei möglichen desmotropen Zustände durch drei verschiedene Erscheinungsformen charakterisirt:

$CO-CH-CHX-CO-CH-CHX$
stabil, rhombisch, farbig

$CO-CH_2-CX-CO-CH_2-CX$
labil, asymmetrisch, farbig

} Chinondihydro-p-dicarbonsäureäther [1])

$C(OH)-CH-CX-C(OH)-CH-CX$
labil, asymmetrisch, farblos, Hydrochinon-p-dicarbonsäureäther.

In diesen Formeln ist der Vermuthung Ausdruck gegeben, dafs diejenige Vertheilung der Wasserstoffatome, bei welcher diese

[1]) X bedeutet die einwerthige Gruppe $COOC_2H_5$.

in möglichster Nachbarschaft zu der stark negativen Gruppe $COOC_2H_5$ stehen, der stabilen Form des Körpers entspreche. Besondere Aufmerksamkeit verdient die bei vier halogenfreien Carbonsäureäthern beobachtete Eigenthümlichkeit, Mischkrystalle zu bilden [1]), welches Verhalten mit dem Chinoncharakter zusammenzuhängen scheint, da Lehmann nachgewiesen hat, dafs der labile, farblose Hydrochinonparadicarbonsäureäther mit dem Succinylobernsteinsäureäther Mischkrystalle nicht zu bilden vermag. Hantzsch und Herrmann betonen noch, dafs die Aeufserung von Heymann und Königs [2]), „wonach die Bildung der *„Dioxyterephtalsäure“* aus dem Phosphorsäureäther des Thymohydrochinons ihrer Auffassung als Diketokörper widerspreche, da für den Eintritt einer Umlagerung hinreichende Gründe kaum vorhanden seien“, auf ein Mifsverständnifs Ihrer Ansichten zurückzuführen sei.

Nach A. und P. Buisine [3]) sind die *Wollwaschwässer* eine relativ ergiebige Quelle zur Gewinnung der *Caprinsäure*, $C_{10}H_{20}O_2$. Dieselbe ist darin jedoch nicht fertig gebildet enthalten, sondern entsteht, wie es scheint, erst bei der Gährung durch die Thätigkeit von Mikroben. Das aus ganz frischen Waschwässern gewonnene Fett enthält nur Spuren der Säure; in älteren scheint durch die Gährung auch eine Vermehrung der Fettsubstanzen selbst, aus den complicirteren Bestandtheilen des Fettschweifses, in noch nicht aufgeklärter Weise, einzutreten, die in sterilisirten Flüssigkeiten nicht stattfindet. So betrug der Gesammtfettgehalt von 1 Liter frischen Waschwassers 28,46 g, nach acht Tagen 31,56 g, der des sterilisirten Wassers nach 20 Tagen nur 28,7 g. Der Zuwachs bestand wesentlich aus Caprinsäure, mit wenig ihrer *höheren* und *niederen Homologen*. Zur Gewinnung der Säure empfehlen Sie, etwa acht Tage altes Wollwaschwasser mit einem kleinen Ueberschufs von Schwefelsäure zu übersättigen, gelinde zu erwärmen, das gesammelte Fett mehrmals mit kaltem Wasser zu waschen, in Aether zu lösen, die ätherische Lösung zu filtriren, den daraus hinterbleibenden dickflüssigen, stark riechenden Rückstand fünf- bis sechsmal mit siedendem Wasser, in welchem sich Caprin-

---

[1]) JB. f. 1886, 8. — [2]) Dieser JB. S. 1333 f. — [3]) Compt. rend. 105, 614; vgl. auch JB. f. 1886, 1855.

säure ein wenig löst, zu behandeln, kochend zu decantiren und durch ein angefeuchtetes Filter zu filtriren. Das stark saure, hellgelbe Filtrat neutralisirt man mit Natriumcarbonat, engt es auf ein kleines Volumen ein, filtrirt nochmals und behandelt zur Entfernung von Fettsubstanzen mit Aether. Die klare Seifenlösung wird mit Schwefelsäure zersetzt, die Fettsäuren mit Aether aufgenommen, das daraus hinterbleibende braune Oel, zur Entfernung des flüchtigen Theiles, mit Wasserdampf destillirt und der Rückstand unter Erwärmen mit Barythydrat bis zur deutlichen alkalischen Reaction versetzt. Nach dem Erkalten filtrirt man von etwas abgeschiedenem, *ölsaurem Baryum* ab, concentrirt das mit Kohlensäure behandelte Filtrat stark und nimmt den erhaltenen dicken Syrup mit siedendem Alkohol auf, aus dem sich beim Erkalten wenig *önanthylsaures* Baryum abscheidet. Aus dem abgedampften Filtrat gewinnt man ein sehr lösliches Baryumsalz, aus diesem durch Behandeln mit Schwefelsäure und Aether einen nicht krystallisirenden, dicken, öligen Rückstand; man behandelt letzteren wiederholt mit siedendem Wasser, filtrirt durch ein feuchtes Filter, führt die Säure in das Natriumsalz über und zerlegt dieses in bekannter Weise. Die mittelst Aether ausgeschüttelte Caprinsäure hinterbleibt als eine beim Abkühlen krystallinisch erstarrende, stark nach ranziger Butter riechende Masse; sie schmilzt bei 31°, löst sich in Aether, Alkohol, auch etwas in siedendem Wasser, aus dem sie beim Erkalten in schönen weißen Nadeln krystallisirt. Die Ausbeute an Caprinsäure betrug etwa 5 Proc. des Fettes, welches aus den Waschwässern durch Schwefelsäure abgeschieden worden war.

G. Gehring[1]) erhielt durch Einwirkung von 2 Mol. *Anilin* auf 1 Mol. *Sebacinsäure*[2]) in alkoholischer Lösung *sebacinsaures Anilin*, $(C_6H_5NH_2)_2 . C_{10}H_{18}O_4$, welches beim Einengen der Flüssigkeit im Vacuum erstarrt. Das krystallinische Product wird abgesaugt, gepreßt und dreimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Bei langsamer Abkühlung scheiden sich vollkommen durchsichtige, oft einen Quadratcentimeter Oberfläche besitzende

---

[1]) Compt. rend. 104, 1451, 1716. — [2]) JB. f. 1874, 624, 920.

Krystalle ab. Gewöhnlich bildet das Salz farblose, sehr dünne, rhombische, silberglänzende Blättchen, die, mit schwach saurer Reaction, wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser, leicht in kaltem Alkohol und auch in siedendem Aether, Chloroform, sowie concentrirter Schwefelsäure löslich sind. Mit Oxydationsmitteln giebt es die gleichen Farbenreactionen wie das Anilin, es schmilzt bei 134° und sublimirt unzersetzt; selbst bei 250° geht es nicht in das *Anilid* über. Dieses erhält man durch 16stündiges Erhitzen gleicher Theile *Sebacinsäure* und *Anilin*, in welchem die Säure schon bei 110° schmilzt, unter allmählichem Steigern der Temperatur auf schliefslich 215° und Umkrystallisiren des gepulverten Reactionsproductes aus siedendem Alkohol. Das *Diphenylsebacinamid*, $(C_6H_5NH)_2C_{10}H_{16}O_2$, bildet neutrale, rhombische, perlmutterglänzende, farb-, geruch- und geschmacklose Schuppen; es schmilzt bei 198° und destillirt über 360° ohne Zersetzung; es löst sich nicht in Wasser und Ligroïn, sehr wenig in siedendem Aether, dagegen selbst bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol, Chloroform und Benzol. Durch alkoholisches Kali wird es nicht verändert, beim Schmelzen mit Kali bildet sich daraus Anilin. Aus seiner Lösung in Salpeter- oder concentrirter Schwefelsäure wird es durch Wasser gefällt, durch concentrirte Salpetersäure weder in der Kälte noch in der Wärme verändert, von rauchender leicht und in grofser Menge gelöst; Wasser fällt aus dieser Lösung einen käsigen, nach dem Trocknen pulverigen Niederschlag. Denselben Körper erhält man leicht und in gröfserer Menge beim Erhitzen von 1 Thl. *Anilid* mit 4 Thln. concentrirter Schwefel- und 5 Thln. rauchender Salpetersäure. Durch Fällen der erkalteten Masse mit Wasser und Umkrystallisiren, unter Zugabe von Thierkohle, werden geschmacklose, weifse, federartige, in Alkohol und Aether lösliche, bei 133° schmelzende Krystalle von noch unbekannter Zusammensetzung gewonnen. — Eine ganz andere Verbindung, das *Sebacinsäuredinitranilid*, $C_{10}H_{16}O_2(NHC_6H_4NO_2)_2$, läfst sich dagegen nach folgendem Verfahren darstellen. Man suspendirt 2 g des fein gepulverten *Anilids* in 20 g Salpetersäure (1,32), fügt zu dem Brei unter Abkühlung sehr langsam 15 ccm rauchen-

der Salpetersäure (1,52 bei 15°), vertheilt die nach einiger Zeit gelöste Masse in vier Röhren, erhitzt sechs Stunden lang unter Druck auf 165° und gießt in 200 ccm Wasser. Die Fällung wird gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. Das Nitroproduct krystallisirt daraus in feinen, aus Aether in gefiederten Nadeln, meist in weißen, oft großen, vierseitigen, sublimirbaren, süßsen Prismen vom Schmelzpunkt 116°. Die Verbindung reducirt Fehling'sche Lösung nicht.

Nach Demselben[1]) bildet sich *Sebacinsäure-Butyläther*, $C_{10}H_{16}O_4(C_4H_9)_2$, wenn *Sebacinsäure* und normaler *Butylalkohol* bei 150° mit Salzsäuregas gesättigt werden; eine 160 bis 170° kaum übersteigende Temperatur genügt zur Vollendung der Esterification, die gewöhnlich in 14 Stunden beendigt ist. Der zwischen 335 bis 350° siedende Antheil des wie üblich gewonnenen Rohäthers wird nochmals rectificirt. Der reine Sebacinsäure-Butyläther ist eine farblose, angenehm aromatisch riechende, brennend schmeckende, in jedem Verhältniß mit Alkohol, weniger leicht mit Aether mischbare Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung zwischen 344 bis 345° siedet; ihr spec. Gewicht ist bei 0° = 0,9417, bei 15° = 0,9329. Ein Tropfen des Aethers verbrennt am Glasstabe mit leuchtender Flamme, deren Kern prachtvoll dunkelblau gefärbt ist. Der Aether läßt sich mittelst einer Gasflamme an seiner Oberfläche nicht entzünden, wird durch concentrirte Schwefelsäure, selbst in der Kälte, unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt, von Kalihydrat verseift. Ammoniak fällt weiße, mikroskopische Nadeln von *Sebacinsäureamid*, $C_8H_{16}(CO-NH_2)_2$.

Derselbe[2]) giebt zur Darstellung von *Perchlorsebacinsäure-Isoamyläther* folgendes Verfahren an: *Sebacinsäure-Isoamyläther*[3]) wird in einem, dem directen Sonnenlichte ausgesetzten und mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit völlig trockenem Chlor behandelt (wobei sich letzterer so stark erhitzt, daß er in den ersten fünf bis sechs Stunden nicht in der Hand gehalten werden kann). Wenn die unter starker Salzsäureentwickelung vor sich

---

[1]) Compt. rend. 104, 1289. — [2]) Daselbst, S. 1624. — [3]) JB. f. 1876, 577.

gehende Einwirkung nachgelassen hat, wird im Oelbade langsam, schliefslich auf 230° erhitzt. Nach fünf bis sechs Tagen hat sich ein farbloses, durchsichtiges, bei gewöhnlicher Temperatur ganz festes, fadenziehendes Harz von terpentinähnlichem Geruch gebildet, das fortfährt, Chlor zu absorbiren und nach einigen Tagen unter steter Vermehrung seines Gewichtes wieder flüssig wird. Nach weiteren vier Tagen bilden sich in der abgekühlten Flüssigkeit weifse Nadeln von 0,03 bis 0,04 m Länge. Dieselben werden, sobald eine genügende Menge von ihnen entstanden ist, gesammelt und abgesogen. Durch eine Reihe ähnlicher Operationen gewinnt man täglich eine neue Menge solcher Krystalle, bis ihre Menge so gering wird, dafs man sie in den Hals des Ballons sublimirt. Nach 16tägiger Chlorirung — zu 10 Stunden täglich — hört die Bildung des Körpers auf. Das zwischen Papier abgeprefste Product wird im Vacuum über Kalk- und Schwefelsäure getrocknet. In diesem Zustande entwickelt es stark zu Thränen reizende Dämpfe. Schliefslich sublimirt man den Aether zweimal und entfernt anhängende Säure durch Waschen mit Wasser oder Alkohol; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}Cl_{16}O_4(C_5Cl_{11})_2$. Die sublimirte Verbindung bildet lange, bei 179° schmelzende Prismen mit rhombischer Basis, die halb durchsichtig sind wie Eis; sie ist bei gewöhnlicher Temperatur, besonders von 90° an, flüchtig; der Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt, schmilzt sie an den Rändern, wird gelb, harzig, sauer und sehr bitter und verflüchtigt sich schliefslich vollständig; sie kann nicht pulverisirt werden, da sie sich dabei wie Wachs verhält, wenn man sie nicht vorher mit Wasser oder Alkohol angefeuchtet hat. Die Substanz hat einen Nachgeschmack nach Terpentin und einen aromatischen, an Pfefferminze erinnernden Geruch. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig; sie ist unlöslich in Wasser, ziemlich wenig in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn und Terpentinöl. Die *Chlorirung* von *Sebacinsäure-Butyläther* verläuft ähnlich, nur rascher; schon nach 60 Stunden bilden sich Krystalle und nach 100 Stunden etwa ist der Procefs beendigt. Das äufserst flüchtige Product sublimirt ganz in den oberen Theil des Gefäfses

und kann am folgenden Tage nach dem Erkalten herausgenommen werden; nach zweimaliger Sublimation erhält man grofse, prächtig verzweigte Krystallgebilde, deren feinste Theilchen — selbst im Vacuum — zu Staub zerfallen. Der *Perchlorsebacinsäure-Butyläther*, $C_{10}Cl_{16}O_4(C_4Cl_9)_2$, bildet schneeweifse, hexagonale Prismen vom Schmelzpunkt 172°, er siedet gegen 200°, ähnelt in Geruch und Geschmack dem oben beschriebenen Chlorderivat und verhält sich gegen Lösungsmittel wie dieses, nur ist er löslicher in Alkohol. Mit viel Wasser gewaschen und wieder getrocknet, wird er hart und brüchig.

Ad. Claus und Th. Steinkauler[1]) untersuchten die *Dibromsebacinsäure*, $C_{10}H_{16}Br_2O_4$, und einige ihrer Derivate. Brom wirkt auf *Sebacinsäure*[2]) beim Erhitzen im offenen Gefäfs nicht, unter Druck in Gegenwart von Wasser erst bei 180°, nach längerem Erhitzen auf 190° nur wenig unter theilweiser Verkohlung und Bildung geringer Mengen Dibromsebacinsäure ein. Zur Darstellung der letzteren erhitzt man am besten 1 Mol. Sebacinsäure mit 2½ Mol. Brom, bei Ausschlufs von Wasser, etwa drei Stunden lang unter Druck auf 160 bis 170°. Wegen der Bildung von *Bromoform* ist das überschüssige halbe Molekül Brom zur Erzielung einer guten Ausbeute nöthig, ohne dasselbe bleibt ein Theil der Sebacinsäure unverändert. Ein *Monobromderivat* wurde ebensowenig beobachtet, wie bei Anwendung eines Bromüberschusses — 4 bis 4½ Mol. —, ein bromreicheres Product; der Ueberschufs vermehrt bei längerem Erhitzen die Bromoformmenge. Man saugt das bei richtig geleiteter Operation nach einigen Stunden gröfstentheils zu einer krystallinischen, mit Oel durchtränkten Masse erstarrte Reactionsproduct auf porösen Thonplatten ab. Die Ausbeute beträgt meist 100 Proc. der angewandten Sebacinsäure; dieselbe steigert sich bei längerem Stehen des Rohproductes an der Luft wesentlich und erreichte einmal — nach dreimonatlichem Stehen — 130 Proc., während sich theoretisch 180 berechnen. Die Dibromsebacinsäure kann aus Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, worin sie leicht löslich ist,

[1]) Ber. 1887, 2882. — [2]) JB. f. 1874, 624, 920.

nicht in schönen Krystallen gewonnen werden; sie schmilzt beim Kochen mit Wasser und die in Lösung gegangenen geringen Mengen erscheinen nach dem Erkalten in langen, farblosen, federartigen Nadeln. Diese erreichen zuweilen eine Länge von 10 cm, wenn eine verdünnte Lösung eines dibromsebacinsauren Salzes, nur bis zur milchigen Trübung mit stark verdünnter Salzsäure versetzt, sechs bis zehn Tage lang stehen bleibt. Die reine, nicht sublimirbare Säure schmilzt bei 115° (uncorr.) und erstarrt erst wieder bei ca. 95°. Sie wird, wie ihre Salze, bei anhaltendem Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Bromwasserstoff, unter Druck erst gegen 200° zersetzt. Wasser fällt die Säure aus ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure unverändert, alkoholisches Natron aus der alkoholischen Lösung der Säure *dibromsebacinsaures Natrium*, $C_{10}H_{14}Br_2O_4Na_2$, als schweren, weifsen, sandigen, nach dem Trocknen hygroskopischen Niederschlag. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich; bei langsamer Verdunstung hinterbleibt es als krystallinische Masse mit $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser, die beim Eindampfen alles Brom als Bromwasserstoff abgiebt. Ein saures Natronsalz wurde nicht erhalten. *Saures dibromsebacinsaures Kalium*, getrocknet $C_{10}H_{15}Br_2O_4K$, hinterbleibt als undeutlich krystallinische, in kaltem Wasser kaum lösliche, an Aether nichts abgebende Masse, beim Eindunsten einer aus 1 Mol. Kaliumcarbonat und 2 Mol. Säure bereiteten Lösung in 50 procentigem Alkohol. Das *Baryumsalz*, $C_{10}H_{14}Br_2O_4Ba . 2H_2O$, welches sich aus verdünnten Lösungen des Natriumsalzes und Chlorbaryums im Vacuum in Form kugeliger Krystallwarzen abscheidet, ist in kaltem Wasser fast unlöslich und wird erst bei 160° vollständig wasserfrei. Das analog zusammengesetzte *Calciumsalz*, harte, glänzende, in Wasser nur langsam lösliche Krystallkörner, giebt letzteres schon bei 100° ab. Das durch Bleiacetat aus dem Natronsalz als blendendweifser, ziemlich voluminöser, in Wasser unlöslicher Niederschlag gefällte *Bleisalz* ist wasserfrei. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_{14}Br_2O_4Ag_2$, fällt im Wege der doppelten Umsetzung schwach gelblich gefärbt aus; es ist in Ammoniak löslich und hinterbleibt beim Verdunsten wieder amorph. Licht und Wärme zersetzen das Salz sehr rasch, beim Kochen mit Wasser spaltet es Bromsilber ab

und liefert eine neue, von der auf ähnliche Weise aus dem Natriumsalz gewinnbaren verschiedene Säure. Das *Kupfersalz* ist hellblaugrün. Eine Lösung der Säure in überschüssigem, alkoholischem Ammoniak scheidet in einem geschlossenen Gefäfs mit der Zeit weifse, kugelige Warzen des *Ammonsalzes* ab. Mit Eisenchlorid geben die neutralen Salzlösungen eine fleischfarbige Fällung. Die Dibromsebacinsäure esterificirt sich so leicht, dafs schon beim Aufnehmen der rohen, viel Bromwasserstoff enthaltenden Säure mit Alkohol starke Aetherbildung erfolgt. Der *Methyläther* krystallisirt in kleinen, glänzenden, farblosen, rhombischen Täfelchen, vom Schmelzpunkt 50° (uncorr.), der dünnflüssige, nicht krystallisirbare *Aethyläther* scheint nicht unzersetzt destillirbar zu sein. Beim Kochen dibromsebacinsaurer Salze mit Alkalien oder Erdalkalien entstehen wenigstens zwei neue Säuren, aber keine Bromoxysebacinsäure. Die bis jetzt isolirte, der Reihe der Oxymaleïnsäure angehörige und deshalb *Oxysebaceïnsäure*, $C_{10}H_{15}(OH)O_4$, genannte Verbindung stellt man dar durch Kochen des dibromsebacinsauren Natrons mit Wasser, Eindampfen der auf Zusatz von Salzsäure keine Dibromsäure mehr ausscheidenden Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne, Extrahiren des zerriebenen, im Exsiccator noch weiter ausgetrockneten Rückstandes mit absolutem Alkohol und Neutralisiren des Filtrats mit reinem, absolut-alkoholischem Natronhydrat. Die als blendendweifser, krystallinisch-flockiger Niederschlag ausfallenden *Natronsalze* werden nach dem Ausziehen mit absolutem Alkohol in Wasser gelöst, mit Bleiacetat in die unlöslichen *Bleisalze* übergeführt, diese mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt und aus dem nur bis zu einem gewissen Grade concentrirten Filtrat die Oxysebaceïnsäure in kleinen, weifsen, krystallinischen Körnern erhalten. Die in der Mutterlauge neben einem Rest dieser Säure enthaltenen Producte sind nicht einheitlicher Natur. Die neue Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in kaltem Alkohol leicht löslich, bei andauerndem Kochen mit Aether geht davon nur wenig in Lösung, das Gelöste wird aber erst bei vollständigem Eindunsten als strahlig-krystallinische Masse wieder abgeschieden. Vollständig unlöslich ist die Verbindung in Benzol und Chloroform; sie schmilzt bei

143°, erstarrt wieder zwischen 90 und 87°, ist nicht sublimirbar und wie das *Natronsalz* optisch inactiv. Letzteres Salz, $C_{10}H_{14}O_5Na_2$, fällt beim Neutralisiren einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Natron als farbloses, nach dem Trocknen bei 200° obiger Formel entsprechendes, sandig krystallinisch werdendes, leicht lösliches Pulver. Bei der Zersetzung der Dibromsebacinsäure mit kochender, alkoholischer Kalilauge entstehen *zwei syrupartige* und eine *feste*, sämmtlich bromfreie Säuren. Letztere fällt beim Ansäuern der Lösungen ihrer Salze als weifser, flockiger Niederschlag; aus Aether, in dem sie leicht löslich ist, erscheint sie in kleinen, weifsen Wärzchen. Sie schmilzt erst bei 230°, unter theilweiser Zersetzung. — Beim Kochen von *dibromsebacinsaurem Silber*, oder besser beim Erhitzen der freien Säure in wässeriger Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd zum lebhaften Sieden, tritt sofort Kohlensäureabspaltung ein; die nach Beendigung der Reaction vom Bromsilber abfiltrirte, mit Schwefelwasserstoff behandelte Flüssigkeit liefert, bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, weifse Krystalle von *Dioxysebacinsäure*, $C_{10}H_{16}(OH)_2O_4$. Ein diesen anhängendes Oel hat nach Klie ebenfalls die Zusammensetzung der Säure und blieb es noch unentschieden, ob dasselbe eine besondere Modification derselben vorstellt. Die Ausbeute an Dioxysebacinsäure beträgt höchstens 25 Proc. der Theorie. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Eisessig äufserst leicht, wenig in Aether löslich, ganz unlöslich in Benzol und Chloroform; aus allen Lösungsmitteln erscheint sie in undeutlich krystallisirten Formen, Körnern oder Wärzchen. Die mäfsig concentrirte, wässerige Lösung giebt auf Zusatz von Wasser eine milchige, durch mehr Wasser oder beim Erwärmen verschwindende Trübung, die beim Erkalten nicht wiederkehrt. Die Säure schmilzt bei 130° (uncorr.) und erstarrt wieder bei 85°; länger über den Schmelzpunkt erhitzt, liefert sie unter Bräunung und theilweiser Zersetzung ein *Anhydrid*. Die geschmolzene Masse erstarrt nicht wieder, ist nicht direct, wohl aber nach lange fortgesetztem Kochen mit Wasser theilweise löslich; aus der eingedampften Lösung resultirt die ursprüngliche Säure. Weder die Lösungen der freien Säure noch die des Natronsalzes sind optisch activ; ein beim Erhitzen

und Eindampfen der alkoholischen Säurelösung gewonnenes, dünnflüssiges, in Wasser unlösliches Oel halten Sie für den *Aethyläther* der Säure. Weder Kalksalze, noch Kaliumacetat bewirken in der wässerigen Lösung der letzteren Fällungen. *Dioxysebacinsaures Natrium*, $C_{10}H_{16}O_6Na_2$, ist eine undeutlich krystallinische Masse, oder, aus alkoholischen Lösungen gefällt, ein weifser, voluminöser, nach dem Trocknen hygroskopischer, bei 120° wasserfreier Niederschlag.

R. Engel[1]) erhielt die schon von Willgerodt[2]) bei der Einwirkung alkoholischen Kali's auf ein Gemenge von Aceton und Chloroform neben Acetonchloroform, $C_4H_7OCl_3$, und einer zweiten Säure beobachtete *Acetonaloxyisobuttersäure*, $C_{11}H_{20}O_6$, nach folgendem Verfahren als Hauptproduct. Er fügte zu einer mit dem gleichen Volum Alkohol verdünnten, auf 0° gekühlten Mischung molekularer Mengen *Chloroform* und *Aceton* ebenfalls auf 0° gekühltes, alkoholisches Kali in solcher Menge, dafs der Alkaligehalt etwa zweimal mehr betrug, als dem im Chloroform enthaltenen Chlor entsprach. Anfangs mufste wegen eingetretener zu heftiger Gasentwickelung — Kohlenoxyd und Chloroformdämpfe — gekühlt, später auf 60 bis 70° erwärmt werden. Nach Beendigung der Reaction übersättigte Er schwach mit Salzsäure, filtrirte, wusch das zurückgebliebene Chlorkalium mit Alkohol, schüttelte das verdünnte, wässerige Filtrat mit Aether aus, behandelte den aus letzterem verbliebenen Rückstand mit Bleioxyd und erhielt beim Verdunsten des Filtrats im Vacuum ein in schönen Prismen krystallisirendes *Bleisalz*. Dasselbe ist geneigt, in seiner wässerigen Lösung in ein *basisches Bleisalz* überzugehen, wobei sich die Schale mit einem feinen, weifsen Häutchen bedeckt. Die Krystallisation ist dann zu unterbrechen; die Krystalle werden gesammelt, die Flüssigkeit mit Kohlensäure behandelt, filtrirt und aufs Neue zur Krystallisation gestellt, die beendigt ist, wenn sich von den zuerst erhaltenen in der Form abweichende Krystalle bilden; die zu Büscheln vereinigten

---

[1]) Compt. rend. 104, 688; Bull. soc. chim. [2] 47, 499. — [2]) JB. f. 1882, 760.

Nadeln dieses *Bleisalzes* entsprechen der Formel $C_{11}H_{22}O_8Pb$; analog ist das durch Sättigen der Rohsäure mit Zinkoxyd in feinen, viel Wasser einschliefsenden Nadeln zu erhaltende *Zinksalz* zusammengesetzt. Beide Salze scheinen, da die von Willgerodt[1]) für das Baryumsalz ermittelten Werthe um $2H_2O$ abweichen, diese Menge Krystallwasser zu enthalten; sie schmelzen beim Erhitzen auf 100° zu einer glasigen Masse, die das Wasser bei dieser Temperatur nur äufserst langsam abgiebt und sich bei 150° zersetzt. Eine bei 140° mit dem Zinksalz ausgeführte Wasserbestimmung ergab 2 Mol. H_2O. Die *übrigen Salze* der Säure sind, übereinstimmend mit den Angaben von Willgerodt (l. c.), gummiartige Massen. Engel giebt der Säure die Formel $[(CH_3)_2C]=[CO(CH_3)_2COOH]_2$ (?) und bestätigt die Anwesenheit anderer, in der mit Aether behandelten Flüssigkeit zurückbleibender *Säuren*, die durch Sättigen mit Baryumcarbonat in Form ihrer *Baryumsalze* gewonnen werden können.

C. Willgerodt[2]) wandte sich in einer Abhandlung „Zur Kenntnifs einiger von Acetonchloroform abstammender Säuren" gegen vorstehende Mittheilungen Engel's. Er wies zur Wahrung der Priorität auf einige von Ihm in Gemeinschaft mit F. Dürr angestellte Versuche hin, wonach ein Gemisch von *Acetonchloroform*[3]) und *Aceton* mit gepulvertem Aetzkali in Berührung und schliefslich erwärmt, *Kaliumacetonaloxyisobutyrat* liefert; ferner darauf, dafs *acetonaloxyisobuttersaures Kalium* als Hauptproduct entstehe, wenn *Aceton* (3 Mol.) und *Chloroform* (2 Mol.) nach und nach mit einem 8 Mol. der Base entsprechenden Ueberschufs von gepulvertem Kalihydrat versetzt und dann längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt werden. Die Natur der Acetonaloxyisobuttersäure als eines Abkömmlings des Acetonchloroforms ist damit genügend dargethan. Ueber die mit Dürr noch eingehender studirte Säure macht Er folgende Angaben: Dieselbe siedet, wenn rein und völlig chlorfrei, gegen 197° (uncorr.) und erstarrt selbst bei längerem Stehen und Abkühlen nicht. Sie besitzt

---

1) l. c. — 2) Ber. 1887, 2445. — 3) JB. f. 1881, 376; f. 1882, 760; f. 1883, 979.

einen charakteristischen, nicht unangenehmen Geruch. Ihre Dampfdichte, nach der V. Meyer'schen Luftverdrängungsmethode bestimmt, wurde zu 118,5 und 122,2 gefunden (Temperatur des Luftbades 260°); bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Die Entstehung der Säure aus Acetonchloroform und Aceton wird veranschaulicht durch die Gleichung: $2\,CCl_3-C(CH_3)_2OH + CO(CH_3)_2 + 8\,KOH = KOOC-C(CH_3)_2-O-C(CH_3)_2-OC(CH_3)_2-COOK + 6\,KCl + 5\,H_2O$; die Synthese derselben aus Aceton und Acetonsäure haben Sie nicht ausgeführt. Das früher als glasig beschriebene *Baryumsalz* krystallisirt aus wässeriger Lösung unter dem Exsiccator in feinen Nädelchen, der Wassergehalt des lufttrockenen Salzes kommt mit 2,58 Proc. $^1/_2$ Mol. = 2,3 Proc. nahe. Die Lösung des *Bleisalzes* dunstet zu einer klebrigen, bei 150° fest und glasig werdenden Masse, $C_{11}H_{18}O_6Pb$, ein, die unter Wasseraufnahme wieder feucht wird. Das *Zinksalz* bildet aus Wasser kugelförmige, aus feinen, glänzenden Schüppchen bestehende Aggregate. Bei 140° betrug der Wasserverlust 6,68 Proc., statt der für $C_{11}H_{18}O_6Zn\,.\,H_2O$ berechneten 5,5 Proc., und zwar im Widerspruch mit den Angaben von Engel, woraus auf einen wechselnden Wassergehalt zu schliefsen ist. Das bei 140° wasserfreie *Calciumsalz*, $(C_{11}H_{18}O_6Ca)_2\,.\,3\,H_2O$, bildet schöne, kleine Säulchen.

Derselbe [1]) machte auch einige Angaben über die früher [2]) nur einmal und zwar bei der Darstellung des *Acetonchloroforms* durch Versetzen des Reactionsgemisches mit Aether und überschüssigem Aceton als Nebenproduct erhaltene *Acetonoxyisobuttersäure*. Die jahrelang im verkorkten Röhrchen aufbewahrte, ein wenig verwitterte Säure erwies sich der Formel $C_7H_{14}O_4\,.\,H_2O$ entsprechend zusammengesetzt. Stuhlmann hat dieselbe krystallographisch untersucht. Krystallsystem: monosymmetrisch; $a:b:c = 1{,}719:1:0{,}609$. $\beta = 109^\circ 20'$. Beobachtete Formen (100) $\infty P \infty$, (110) ∞P, (011) $P \infty$. Die beobachtete Auslöschungsrichtung stimmt mit der geometrischen Symmetrie überein. Willgerodt giebt schliefslich, unter Hinweis auf den Umstand,

[1]) Ber. 1887, 2448. — [2]) JB. f. 1882, 760.

dafs bei der Darstellung von Acetonchloroform mindestens drei auf diesen Körper zurückführbare, organische Säuren entstehen, die geeignetsten Methoden zur Gewinnung der letzteren an. Um *Oxyisobuttersäure* [1]) zu erhalten, behandelt man das *feste* Acetonchloroform [2]) ohne Acetonzusatz mit Wasser oder wässerigen Alkalihydratlösungen; *Acetonaloxyisobuttersäure* stellt man dar durch Condensation von 2 Mol. Acetonchloroform mit 1 Mol. Aceton oder bequemer 2 Mol. *Chloroform* und 3 Mol. *Aceton* mit 8 Mol. Kalihydrat, wobei sofort das Salz der Säure resultirt. Die aus 2 Mol. Aceton und 1 Mol. Chloroform oder aus 1 Mol. Acetonchloroform und 1 Mol. Aceton sich aufbauende *Acetonoxyisobuttersäure* entsteht *nur* in Gegenwart eines gehörigen Acetonüberschusses. — Unter *Acetonchloroform* ist nach Willgerodt und Genieser nur die feste Verbindung $CCl_3-C(CH_3)_2OH$ zu verstehen, während dem flüssigen Körper die Formel $CHCl_2-C(CH_3)_2OCl$ zukommt.

M. Gröger [3]) oxydirte in ähnlicher Weise, wie früher die Talgfettsäuren [4]), reine, aus Palmöl dargestellte, bei 62° schmelzende *Palmitinsäure* mit Kaliumpermanganat. Als 20 g der Säure, 20 ccm Kalilauge (1:2) und 2 Liter kochenden Wassers mit 325 g festem Kaliumpermanganat — eingetragen in vier gleichen Antheilen — 48 Stunden lang erwärmt wurden, fanden sich im alkalischen Filtrat Kohlen-, Essig-, Oxal- und *Bernsteinsäure*, unlösliche Säuren jedoch nicht; bei einem zweiten Versuch kamen auf 40 g der Säure, 40 ccm Kalilauge und 4 Liter Wasser 300 g Permanganat in zwei gleichen Portionen zur Anwendung; nach Verlauf von 18 Stunden resultirten 16 g unlöslicher Fettsäuren, im Wesentlichen unveränderte Palmitinsäure, verunreinigt durch eine geringe Menge einer kohlenstoffärmeren Säure; aufserdem waren obige Säuren, *Buttersäure* und wenig einer, wahrscheinlich mit der *Propylendicarbonsäure* von Carette [5]) identischen Verbindung entstanden. Als Gröger 60 g Palmitinsäure, in 60 ccm

---

[1]) JB. f. 1882, 760. — [2]) JB. f. 1883, 979. — [3]) Monatsh. Chem. 8, 484. — [4]) JB. f. 1885, 1444. — [5]) JB. f. 1886, 1401, identisch mit normaler Pyroweinsäure (Glutarsäure).

Kalilauge und 3 Liter kochenden Wassers gelöst, mit 60 Litern Wasser, enthaltend 300 g $KMnO_4$, behandelte, war die Reaction innerhalb acht Stunden beendigt. Er erhielt als Oxydationsproduct ein bei 54,5° schmelzendes Gemenge von Palmitin- und wahrscheinlich *Dioxypalmitinsäure*, $C_{16}H_{32}O_4$, ferner *Butter-*, *Capron-*, *Capryl-*, *Oxal-* und *Adipinsäure*; bei Wiederholung dieses Versuches, indem Er die Producte etwas anders verarbeitete, auch ca. 2 g einer bei 99° schmelzenden und fast bei der gleichen Temperatur erstarrenden — vielleicht nicht ganz homogenen — Säure, die im Vacuum bei Zimmertemperatur oder bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung einer *Oxyvaleriansäure*, $C_5H_{10}O_3$, besafs, welcher auch diejenige des bei 100° getrockneten weifsen *Silbersalzes*, $C_5H_9O_3Ag$, entsprach. Die Eigenschaften der neuen Säure stimmen mit jenen der sieben bekannten Säuren dieser Formel nicht überein. Auf dem Wasserbade erhitzt, erweicht sie nur, in Berührung mit wenig Wasser ist sie bei 100° klar geschmolzen und sinkt als farbloses Oel zu Boden, welches im Probirrohr einen stark gekrümmten Meniscus bildet. Aus viel kochendem Wasser kommt die Säure in Form eines flaumigen Niederschlages, der unter dem Mikroskop als aus dendritenförmig angeordneten, farblosen Fäden bestehend erscheint. Das *Ammoniumsalz* ist sehr leicht löslich; beim Eindampfen hinterläfst es ein *sauer reagirendes Salz* und wird es bei andauerndem Erwärmen im Luftstrome fast quantitativ in Ammoniak und freie Säure zerlegt; diese scheidet sich aus Alkohol und Aether undeutlich krystallinisch ab. Aufser der beschriebenen Säure erhielt Gröger aus den in Wasser unlöslichen Baryumsalzen, beziehungsweise den daraus frei gemachten unlöslichen Fettsäuren, nachdem Er sie geschmolzen und durch trockenes Papier filtrirt, durch fractionirte Fällung mit alkoholischer Bleizuckerlösung u. s. w., eine bei 57° schmelzende und bei 55° erstarrende *Dioxypalmitinsäure* (?) (s. o.), $C_{16}H_{32}O_4$, deren aus der alkoholischen Lösung gefälltes Bleisalz analysirt wurde. Diese, sowie die Oxyvaleriansäure sollen näher untersucht werden. Die Palmitinsäure, mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt, liefert sonach: 1) Säuren der Oxalsäurereihe (Oxal-,

Bernstein-, Adipinsäure); 2) flüchtige Fettsäuren (Essig-, Butter-, Capronsäure); 3) Oxyfettsäuren (Oxyvalerian-, Dioxypalmitinsäure); concentrirte Permanganatlösung erzeugt Säuren von niedrigerem, verdünntere solche von höherem Kohlenstoffgehalt.

Die Resultate der Untersuchungen von M., C. und A. Saytzeff[1]) über *Oxystearinsäuren* sind im Wesentlichen schon früher[2]) mitgetheilt worden. Nachzutragen ist, daſs es sich bei der Darstellung der reinen *Oxystearinsäure* empfiehlt, die körnig-krystallinische Rohsäure[3]) zur Zerlegung gebildeter *Anhydride* im Einschmelzrohr einige Stunden mit alkoholischem Kali auf 150° zu erhitzen, den Alkohol abzudestilliren, die Kaliseife mit siedender Schwefelsäure zu zerlegen und die Säure, wie früher angegeben, weiter zu reinigen. Die von Ssabanejew[4]) gemachte Angabe, die Natur der Producte sei unabhängig vom Zeitpunkt der Weiterverarbeitung der Reactionsmasse mit Wasser, entspricht nach Ihren Beobachtungen den thatsächlichen Verhältnissen nicht, da ein längeres Aufbewahren der Mischung vor dem Versetzen mit Wasser, sowohl bei Zimmertemperatur als auch in der Kälte, die Ausbeute an Oxystearinsäure auf Null herabdrücken kann. Das wasserfreie *Baryumsalz* und das *Calciumsalz*, $(C_{18}H_{35}O_3)_2Ca . H_2O$, lassen sich aus der mit Wasser versetzten weingeistigen Natronsalzlösung durch die entsprechenden Chloride fällen; das *Kupfersalz*, $(C_{18}H_{35}O_3)_2Cu$, aus weingeistiger Lösung in Form eines blauen Pulvers abgeschieden, kann aus heiſsem Weingeist umkrystallisirt werden, ebenso das wasserfreie *Zinksalz*. Ihre früheren Angaben über die *Monojodstearinsäure* sind dahin zu ergänzen, daſs dieselbe fast in berechneter Menge unmittelbar aus *Oelsäure* nach folgendem Verfahren gewonnen werden kann: Man bringt in einen, Phosphorjodür enthaltenden Kolben Oelsäure und eine geringe Menge Wasser, mäſsigt die Reaction anfangs durch Kühlen und erwärmt schlieſslich im Wasserbade; das Gemenge wird durch ein Stückchen Phosphor

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 35, 369; Bull. soc. chim. [2] 47, 169 (Corresp.). — [2]) JB. f. 1885, 1444; f. 1886, 1405 ff., 1408; vgl. auch diesen JB., S. 1854. — [3]) JB. f. 1886, 1406. — [4]) Daselbst, S. 1408.

in der Wärme entfärbt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung durch ein trockenes Filter filtrirt und der freiwilligen Verdunstung, zuletzt über Schwefelsäure und Aetzkalk, überlassen. Zink und Salzsäure reduciren die Jodstearinsäure in weingeistiger Lösung zu *Stearinsäure*. Die Arbeit schliefst mit der Folgerung, dafs alle bis jetzt bekannten *Oxystearinsäuren* identisch und das *β*-Derivat $CH_3-(CH_2)_{14}-CH(OH)-CH_2-COOH$ sind, mit welcher Annahme ihr Verhalten, bei der Destillation in Wasser und eine ungesättigte Säure — hauptsächlich *feste Oelsäure* — zu zerfallen, sehr gut übereinstimmt.

Die Arbeiten von K. Hazura und K. Peters[1]) über *Leinölsäure* sind nun auch anderwärts[2]) zum Abdruck gelangt.

K. Hazura[3]) setzte Seine früher in Gemeinschaft mit A. Bauer[4]) begonnene Untersuchung der *Hanfölsäure* fort. Beim Einleiten von Chlor in eine auf 0° abgekühlte Lösung von Hanfölsäure in Eisessig bis zur Sättigung erhielt Er, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels, ein *chlorhaltiges*, dickes, süfsliches *Oel*, welches aus Hübl'scher Lösung[5]) kein Jod aufnahm. Da die Baryumsalze des Säuregemisches in Aether vollständig löslich waren, wurde dasselbe, wie auch ein in alkoholischer Lösung, nach Zusatz Hübl'scher Lösung bis zur bleibenden Färbung, entstehendes Additionsproduct von Chlorjod und Hanfölsäure, ein braunes, sich mit feuchtem Silberoxyd leicht umsetzendes Oel, noch nicht näher untersucht. Brom wirkt auf in Eisessig (3 Thln.) gelöste Hanfölsäure unter Bildung eines bei 114 bis 115° schmelzenden *Tetrabromids* und eines *Dibromhanfölsäuretetrabromids*. Die Ausbeute wechselt mit den Versuchsbedingungen; sie betrug aus 50 g der Säure und 21 ccm Brom bei Kühlung mit Schnee und Kochsalz 28 g, wenn nur mit Schnee gekühlt wurde, 30 g festen Productes, welches im letzteren Falle durch eine geringe Menge eines, um 170° schmelzenden, in kochendem Eisessig schwer löslichen Körpers verunreinigt war. Als Er Wasser von

---

[1]) JB. f. 1886, 1404. — [2]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 94, 798, 556. — [3]) Monatsh. Chem. 8, 147. — [4]) JB. f. 1886, 1402; jetzt auch Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 93, 956. — [5]) JB. f. 1884, 1823.

etwa 8° zur Kühlung benutzte, entwickelte sich gegen Schlufs der Bromirung Bromwasserstoff. Aus den angewandten, in Portionen von 50 g bromirten, 600 g Hanfölsäure resultirten 400 g Rohproduct, aus diesem durch fractionirte Krystallisation aus Eisessig 240 g des darin leicht löslichen *Hanfölsäuretetrabromids*, $C_{18}H_{32}O_2Br_4$, und 62 g des sehr schwer löslichen *Dibromhanfölsäuretetrabromids*. Die Bromirung der Hanfölsäure in ätherischer Lösung verläuft ähnlich wie bei Kühlung mit Wasser; die erhaltenen Producte sind unreiner; auch beim Arbeiten in alkoholischer Lösung ist die Ausbeute eine wenig befriedigende: aus 50 g nur 1 g Dibromhanfölsäuretetrabromid. Hanfölsäuretetrabromid addirt aus Hübl'scher Flüssigkeit kein Jod, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol, Aether und Alkohol. Aus einer kalt gesättigten Lösung in Eisessig oder Alkohol krystallisirt es bei freiwilliger Verdunstung anscheinend in weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen, die jedoch aus zarten, zu Büscheln gruppirten Nadeln bestehen. Aus heifs gesättigter, eisessigsaurer Lösung fällt das Bromid beim Erkalten in weifsen Flocken. Das *Ammoniumsalz* des Hanfölsäuretetrabromids bildet sich beim Auflösen desselben in möglichst wenig Ammoniak. Neutrale Chlorid- oder Nitratlösungen, ausgenommen die Chloride der Alkalien, fällen aus seiner Lösung flockige, in Wasser und, im Gegensatz zu den Salzen der Hanfölsäure, auch in Aether unlösliche Niederschläge der betreffenden Metallsalze. Die als *Dibromhanfölsäuretetrabromid*, $C_{18}H_{30}O_2Br_6$, bezeichnete Säure vom Schmelzpunkt 177° ist im reinen Zustande weifs, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol; aus ersteren beiden Lösungsmitteln fällt sie beim Abkühlen in Flocken, aus Benzol in mikroskopisch kleinen Nädelchen. Bei der Reduction des Tetrabromids mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung, Zink und Essig-, oder Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung, wird *Hanfölsäure*, beziehungsweise deren *Aethyläther*, zurückgebildet. Die aus letzterem dargestellte Säure oxydirt sich während des Verarbeitens. (Berechnete Jodzahl 181,5, gefunden 155.) Hazura legt in Folge der für die bromirten Hanfölsäuren ermittelten Zusammensetzung, $C_{18}H_{32}O_2Br_4$

und $C_{18}H_{30}O_2Br_6$, der Hanfölsäure selbst die Formel $C_{18}H_{32}O_2$ bei. Da aber mit dieser die für die Sativinsäure [1]) gegenwärtig angenommene Zusammensetzung $C_{32}H_{62}O_{11}$ nur dann vereinbar wäre, wenn bei Oxydation der Hanföl- zu Sativinsäure Kohlenstoff abgespalten würde, hat Er zur Klärung der Frage 2 kg Hanfölsäure in üblicher Weise oxydirt, das Product in die Kalium- beziehungsweise Baryumsalze verwandelt, aus dem in kochendem Wasser unlöslichen Antheil derselben die gebildete *Sativinsäure* mit verdünnter Salzsäure abgeschieden und wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. Er fand die bei 161° schmelzende Säure der Formel $C_{18}H_{36}O_6$ entsprechend zusammengesetzt, im Einklang mit der Thatsache, dafs bei ihrer Reduction mit Jodwasserstoff eine jodürte Fettsäure entsteht, die durch Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung in *Stearinsäure* übergeführt wird. Hazura fafst die Sativinsäure deshalb als *Tetraoxystearinsäure* auf; es ist Demselben auch gelungen, ein entsprechendes *Tetraacetylderivat*, $C_{18}H_{32}O_2(C_2H_3O_2)_4$, darzustellen. Er kochte die aus Wasser umkrystallisirte Sativinsäure zu diesem Zwecke eine Stunde lang mit dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid und das wie üblich abgeschiedene Product bis zur gänzlichen Beseitigung freier Essigsäure (zur Vermeidung des Stofsens im Kohlensäurestrome) mit Wasser, schüttelte mit Aether aus und filtrirte durch ein trockenes Filter. Das schliefslich unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknete Acetylderivat ist ein lichtgelbes, dickflüssiges, nicht erstarrendes Oel; es löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Chloroform. Die Anzahl der darin enthaltenen Acetylgruppen wurde nach der Benedict-Ulzer'schen Methode [2]) und aus der in einer gewogenen Menge enthaltenen Sativinsäure übereinstimmend zu 4 ermittelt.

Derselbe [3]) hat in Gemeinschaft mit A. Friedreich die Untersuchung der *trocknenden Oelsäuren* fortgesetzt. Je 30 g *Mohnöl-* und *Nufsölsäure* wurden mit 36 ccm Aetzkalilösung (1,27) verseift,

---

[1]) JB. f. 1886, 1403. — [2]) Dieser JB.: analytische Chemie. — [3]) Monatsh. Chem. 8, 156.

die Seife in 3 Litern Wasser aufgenommen und mit einer Lösung von 30 g Kaliumpermanganat in ebenso viel Wasser oxydirt. Die Aufarbeitung des Oxydationsgemisches geschah wie früher [1]). Sie erhielten aus 30 g Mohnölsäure 4 g bei 161°, aus 30 g Nufsölsäure 5 g bei 162° schmelzender *Sativinsäure*. Bei der Oxydation beider Säuren in concentrirterer oder verdünnterer Lösung bildet sich ebenfalls Sativinsäure, beim Bromiren der Säuren in Eisessiglösung, unter Schneekühlung, dieselben *Bromproducte* wie aus *Hanfölsäure* [2]). Hiernach müssen Hanföl-, Mohnöl- und Nufsölsäure *identisch* sein. Diesen gegenüber zeigt die *Leinölsäure* ein etwas abweichendes Verhalten. Bei der unter gleichen Bedingungen vorgenommenen Oxydation von 30 g der Säure resultirten zwar auch 3 g, bei Anwendung von je 5 Litern Wasser 5 g Sativinsäure (Schmelzpunkt 162°), doch verlief der Versuch in concentrirter Lösung wesentlich anders. Als Hazura und Friedreich 400 g *Leinölsäure* in Portionen von 30 g, wie oben angegeben, in Seife verwandelten, diese in je 1 Liter Wasser lösten, unter Umrühren mit 30 g Permanganat, gelöst in 1½ Litern, versetzten und das eingeengte Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure zersetzten, erhielten Sie nach dem Umkrystallisiren aus Wasser 80 g eines um 188° schmelzenden Oxydationsproductes, welches Sie durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol in Sativinsäure (30 g) (Schmelzpunkt 162°, Säurezahl 15,93 und 16,44) und einen in Alkohol etwas schwerer löslichen, bei 203° schmelzenden Körper (12 g), die *Linusinsäure*, $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$, zerlegen konnten [3]). Letztere ist in heifsem Wasser leichter löslich als die Sativinsäure, krystallisirt daraus in mikroskopisch kleinen Nadeln, die keinen Seidenglanz besitzen, wie jene der Sativinsäure, und ist einbasisch. Sie liefert ein gelbes, dickflüssiges *Hexaacetylderivat*, $C_{18}H_{30}O_2(C_2H_3O_2)_6$. Bei der Oxydation von *Leinölsäure* in ganz concentrirter, alkalischer Lösung mit fein gepulvertem Kaliumpermanganat (50 g auf 30 g Säure)

---

[1]) JB. f. 1886, 1404. — [2]) Dieser JB., S. 1852. — [3]) Mit diesem Namen haben Sie früher das bei 188° schmelzende Rohproduct bezeichnet; JB. f. 1886, 1404.

giebt das Filtrat beim Ansäuern keinen Niederschlag; Aether entzieht der sauren Flüssigkeit *Azelaïnsäure*, $C_9H_{16}O_4$ [1]), vom Schmelzpunkt 104° (16 g). Durch Bromiren von 50 g in der dreifachen Menge Eisessig gelöster, auf 0° abgekühlter *Leinölsäure* mit 21 ccm Brom resultirten über 85 g eines festen Rohproductes, aus welchem durch Trocknen auf Thon, Umkrystallisiren aus heifsem Eisessig und Extrahiren mit wenig heifsem Benzol eine mit dem *Dibromhanfölsäuretetrabromid* (s. o.) identische Verbindung gewonnen wurde. Die vom festen Rohproduct abgesogene Mutterlauge enthielt noch unbromirte Leinölsäure. Es gelang Ihnen nicht, durch Bromiren dieser Säure mit nur der halben Brommenge in verdünnterer Lösung ein Tetrabromderivat darzustellen. Bei Einwirkung von Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung auf das Bromproduct der *Leinölsäure* unter den früher zur Reduction des Hanfölsäuretetrabromids eingehaltenen Bedingungen schien sich eine *flüssige Säure* (Jodzahl 229) der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$ zu bilden.

Um die Beziehungen zwischen den vorstehend beschriebenen Säuren und deren Derivaten klar zu stellen, hat K. Hazura [2]) die Untersuchung derselben allein noch weiter fortgeführt. Als Er 10 g *Sativinsäure* (s. o.), gelöst in 30 ccm Kalilauge (1,27) und 1 Liter Wasser, mit einer Auflösung von 9 g Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser oxydirte, erhielt Er neben unveränderter Sativinsäure (4 g) als einzige feste Säure nur *Azelaïnsäure*, aufserdem noch niedere Fettsäuren; Linusinsäure dagegen nicht. Die geringe, beim Bromiren von Leinölsäure in Chloroformlösung auftretende Menge Bromwasserstoff veranlafste Ihn zur Vermuthung, das bei diesem Vorgange entstehende *Hexabromderivat*, $C_{18}H_{30}Br_6O_2$, bilde sich aus einer im Leinöl enthaltenen Säure, $C_{18}H_{30}O_2$, durch Addition von 6 Atomen Brom; dasselbe kann nicht aus dem bei 114° schmelzenden Hanfölsäuretetrabromid entstehen, weil dieses sehr widerstandsfähig gegen Brom ist. In der That gelang es Ihm, die vermuthete *Säure* $C_{18}H_{30}O_2$ auf folgendem Wege im Leinöl nachzu-

[1]) JB. f. 1881, 762 f. — [2]) Monatsh. Chem. 8, 260.

weisen: 10 g des Oels mit der Jodzahl 179,9[1]) wurden mit alkoholischem Kali verseift, die Lösung mit Wasser verdünnt, die mittelst Chlorbaryum gefällten Baryumsalze filtrirt, sofort mit Aether geschüttelt, der in Lösung gegangene Antheil mit Salzsäure zersetzt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und der Aether im Wasserstoffstrome abdestillirt. Die 24 Stunden über Schwefelsäure getrocknete Leinölsäure gab annähernd zur Formel $C_{18}H_{30}O_2$ stimmende Zahlen. Aus der ermittelten Jodzahl 199,2 schliefst Hazura mit Sicherheit auf die Anwesenheit einer Säure dieser Formel neben der Säure $C_{18}H_{32}O_2$ in der Leinölsäure. Er suchte dann zu beweisen, dafs eine Säure $C_{18}H_{32}O_2$ keine Linusinsäure, $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$, und kein Bromderivat, $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ (Schmelzpunkt 177°), die Säure $C_{18}H_{30}O_2$ keine Sativinsäure, $C_{18}H_{32}(OH)_4O_2$, und ebenso wenig ein Tetrabromproduct, $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ (Schmelzpunkt 114°), zu liefern vermöge. Zu diesem Zwecke stellte Er[2]) aus dem bei 114 bis 115° schmelzenden Bromproduct der Hanfölsäure die Säure $C_{18}H_{32}O_2$ dar, die Er *Linolsäure* nennt und deren Eigenschaften dieselben sind, wie jene der Hanfölsäure, deren Hauptbestandtheil sie bildet. Bei Oxydation der *Linolsäure* in alkalischer Lösung entstanden nur *Sativin*- und *Azelaïnsäure*, dagegen keine Linusinsäure, beim Bromiren derselben (6 Atome Brom auf 1 Mol.) in Eisessiglösung ohne Kühlung ein alle Eigenschaften des *Hanfölsäuretetrabromids* besitzendes Bromproduct; diesem Bromid wird besser die Bezeichnung *Linolsäuretetrabromid* beigelegt, da es durch Addition von 4 Atomen Brom an ein Molekül Linolsäure entsteht; ein Hexabromid bildet sich aus letzterer nicht. Die oben erwähnte Säure $C_{18}H_{30}O_2$, das erste durch sein Vorkommen in den trocknenden Oelen leichter zugängliche Glied der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$, nennt Hazura *Linolensäure*. Aus dem oft erwähnten, bei 177° schmelzenden Hexabromproduct, kann dieselbe, frei von anderen ungesättigten Säuren, derart erhalten werden, dafs man 50 g in einem halben Liter Alkohol vertheilt, mit Zink und Salzsäure

[1]) Benedikt, Zeitschr. chem. Ind. 1887, Heft 8; vgl. Hübl, JB. f. 1884, 1823 f. — [2]) Siehe das Original (Monatsh. Chem. 8, 147 ff.).

50 Stunden lang am Rückflufskühler erhitzt und das Product wie bei der Darstellung von Linolsäure aus Linolsäuretetrabromid [1]) verarbeitet. Der entstandene ölige Körper (Jodzahl 245) besafs die Eigenschaften der Leinölsäure, ausgenommen den Geruch, der an Fischthran erinnert. Bei der Oxydation der Säure in alkalischer Lösung entstand keine Sativin- sondern *Linusinsäure*, bei der Bromirung ein mit dem *Tetrabromhanfölsäuredibromid* (Schmelzpunkt 176°) identisches Product, $C_{18}H_{30}Br_6O_2$, aber kein Linolsäuretetrabromid; ersteres bildet sich somit, entgegen der früheren Angabe, nicht durch weiteres Bromiren des Linolsäuretetrabromids, sondern aus Linolensäure durch Addition von 6 Atomen Brom und ist deshalb als *Linolensäurehexabromid* zu bezeichnen. Hazura zieht aus den bei der Untersuchung der Linol- und Linolensäure erhaltenen Resultaten, im Vergleich mit den bei den trocknenden Oelsäuren erhaltenen, den Schlufs, dafs letztere neben der Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, auch die Linolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$, enthalten; Er stellt ferner mit Rücksicht darauf, dafs beim Oxydiren mit alkalischer Permanganatlösung Linolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$, die Linusinsäure, $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$; Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, die Sativinsäure, $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$; Ricinusölsäure, $C_{18}H_{33}O_2(OH)$, die Trioxystearinsäure, $C_{18}H_{33}O_2(OH)_3$; Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, die Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$; Elaïdinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, eine *isomere* Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$, liefern — die Regel auf: „Die *ungesättigten Fettsäuren* addiren in ihren alkalischen Lösungen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat so viele Hydroxylgruppen, als sie freie Valenzen enthalten, und bilden gesättigte Oxyfettsäuren, welche dieselbe Anzahl Kohlenstoffatome im Molekül besitzen.“ — Schliefslich empfiehlt Hazura noch die Oxydation der ungesättigten Fettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung als exacte Methode zur *qualitativen Analyse* der *Fette und Oele*. Man scheide aus den Fetten und Oelen die Oelsäuren ab, oxydire deren alkalische Lösungen mit wässerigem Kaliumpermanganat, stelle die Zu-

---

[1]) Vgl. die Abhandlung: Monatsh. Chem. 8, 156; dieser JB. S. 1854 f.

sammensetzung der in dem Oxydationsproduct enthaltenen Oxyfettsäuren fest und schliefse aus dem Kohlenstoffgehalt und der Anzahl der Hydroxylgruppen auf den Kohlenstoffgehalt und die Zahl der freien Valenzen der sie liefernden ungesättigten Fettsäuren. Eine bei der Oxydation der *Ricinusölsäure* neben anderen Körpern erhaltene, bei 139° schmelzende, in Aether unlösliche *Trioxystearinsäure* hat Hazura mit Rücksicht auf die vorläufige Mittheilung von W. Dieff und A. Reformatsky[1]) nicht näher untersucht.

Diese letzteren Forscher erhielten durch Oxydation von *Ricinus*- und *Leinölsäure* mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, ähnlich wie A. Saytzew[2]) aus Oelsäure Dioxystearinsäure, *Trioxy*- beziehungsweise *Tetraoxystearinsäure*. Hieraus, sowie aus dem Umstande, dafs die Leinölsäure durch Behandlung mit Jodwasserstoff und darauf folgende Einwirkung von Wasserstoff im statu nascendi gewöhnliche *Stearinsäure* liefert, geht hervor, dafs die Leinölsäure nicht 16, sondern 18 Atome Kohlenstoff im Molekül enthält[3]).

Auf eine kurze Notiz polemischen Inhalts von K. Peters[4]) gegen K. Hazura sei hier verwiesen.

L. M. Norton und H. A. Richardson[5]) konnten bei Ihren Versuchen mit *Leinölsäure*[6]) aus Leinöl, als Sie dieselbe in einer Wasserstoffatmosphäre bei 100° trockneten, constantes Gewicht nicht erhalten. Nach 68 Stunden waren 20,36 Proc. der Säure verschwunden und dauerte die Gewichtsabnahme, ohne Aenderung der Zusammensetzung, fort. Bei der Destillation der Säure unter 89 mm Druck wurde bei 290°, ohne die geringsten Anzeichen von Zersetzung, ein ca. $^3/_4$ der angewandten, etwas unreinen Säure betragendes, schön farbloses Destillat und ein nicht näher untersuchter Rückstand erhalten. Ersteres bestand aus einer *Säure* $C_{20}H_{36}O_2$ von 0,9108 spec. Gewicht, bezogen auf Wasser von 4°. Dampfdichte = 153. Eine

---

[1]) Ber. 1887, 1211. — [2]) JB. f. 1886, 1405; dieser JB. S. 1851. — [3]) Vgl. Peters, JB. f. 1886, 1404. — [4]) Monatsh. Chem. 8, 106. — [5]) Ber. 1887, 2735. — [6]) JB. f. 1886, 1404; vgl. auch die vorhergehenden Abhandlungen.

damit vielleicht *identische Säure* von gleicher Zusammensetzung wurde auf demselben Wege aus *Ricinusölsäure* erhalten. Norton und Richardson schliefsen sich der Anschauung von Hazura und Friedreich[1]) an, die sogenannte Leinölsäure sei ein Gemisch.

S. Ruhemann und S. Skinner[2]) untersuchten die zuerst von Staedeler[3]) aus dem Pericarpium der Nüsse von Anacardium occidentale L., den sogenannten westindischen Elephantenläusen oder Mahagoninüssen dargestellte *Anacardsäure* näher. Sie kamen zu dem Schlufs, dafs der bei 100° — ohne Zersetzung — getrockneten Säure die Formel $C_{22}H_{32}O_{3}$ beizulegen und dieselbe eine Oxysäure sei. Das aus der alkoholischen Lösung der Säure unter Freiwerden von Salpetersäure gefällte *Silbersalz*, $C_{21}H_{31}OCOOAg$, bildet einen weifsen, bei 100° beständigen Niederschlag; ein sehr *zersetzliches Salz* erhält man dagegen aus der ammoniakalischen Lösung der Säure; dasselbe enthält anscheinend 2 Atome Silber. Lösungen der Anacardsäure in Alkohol geben erst auf Ammoniakzusatz mit Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalzen weifse Niederschläge. Das *neutrale Baryumsalz*, $C_{22}H_{30}O_{3}Ba$, ebenso das *neutrale Magnesiumsalz* enthält 1 Mol., das *Calciumsalz* 2 Mol. Krystallwasser. Das schon von Staedeler dargestellte *Bleisalz* entspricht der Formel $C_{22}H_{30}O_{3}Pb$. Der aus dem Silbersalz bereitete *Methyläther*, $C_{21}H_{30}(OH)COOCH_{3}$, ist eine dicke, bei — 10° nicht erstarrende Flüssigkeit. Er zersetzt sich bei der Destillation unter Abspaltung von Kohlensäure und es entstehen dabei hoch sowie niedrig siedende Producte; diesen ähnliche Körper bilden sich auch bei Destillation der Säure. Aus dem *Methyläther* wurde ein öliges *Acetylderivat* erhalten. Die erwähnten Früchte werden wegen ihrer Eigenschaft, in einer Flamme explosionsartig abzubrennen, in England *Feuerwerksnüsse* genannt. Der von Staedeler als *Cardol* bezeichnete Begleiter der Anacardsäure soll ebenfalls näher untersucht werden.

---

[1]) Siehe die vorhergehenden Abhandlungen. — [2]) Chem. Soc. J. 51, 663; Ber. 1887, 1861. — [3]) JB. f. 1847/48, 574.

